

JULIANA DE FÁTIMA PRESTES SOUZA

Propriedades Mecânicas de Aços Inoxidáveis Austeníticos Nitretados Submetidos à Hidrogenação Catódica

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Carlos Maurício Lepienski

Co-Orientadora:

Prof.^a Dr.^a Neide Kazue Kuromoto

Curitiba

2006

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, principalmente

ao José Pedro Mansueto Serbena, pelo companheirismo, compreensão e carinho em todos os momentos, principalmente nas horas mais difíceis;

à minha mãe Marisa dos Santos Prestes Souza e minha irmã Viviane de Fátima Souza Malinoski pelo apoio e incentivo que sempre me deram;

ao professor Dr. Carlos Maurício Lepienski pela paciência, compreensão e seriedade em sua orientação;

à professora Dra. Neide Kazue Kuromoto pelos conhecimentos iniciais, dicas e motivação ao trabalho;

aos integrantes do Grupo de Propriedades Nanomecânicas pelos conhecimentos adquiridos, ensinamentos e discussões, principalmente aos amigos e colegas Cleber Silva e Dario Sanchez;

ao Dr. Paulo César Soares, pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura;

ao Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS pelas amostras implantadas por bombardeamento de íons de nitrogênio;

ao Grupo de Física dos Materiais do Departamento de Física da UEPG pelas amostras nitretadas por plasma;

ao LORXI - Laboratório de Óptica de Raio-X e Instrumentação da UFPR, pelo uso do difratômetro, principalmente ao Prof. Dr. Irineu Mazzaro pelas discussões no início do trabalho;

ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, pelas imagens de MEV;

aos amigos do CAHK pelos momentos de descontração que foram mais do que estímulo durante todo esse período;

ao CNPq - CTPetro pelo apoio financeiro;

à CAPES pela bolsa de mestrado.

RESUMO

Neste trabalho são investigadas as propriedades mecânicas de dureza e módulo de elasticidade de amostras de aço inoxidável austenítico tipo ABNT 304 cuja superfície foi submetida a dois processos de nitretação: implantação de nitrogênio por bombardeamento de feixe de íons e nitretação à plasma por descarga luminosa. Após esses processos as amostras foram hidrogenadas catodicamente. Para determinar as propriedades mecânicas superficiais foi utilizada a técnica de indentação instrumentada. Foram utilizadas as técnicas de difratometria de raio-X, com o objetivo de verificar as transformações de fases ocorridas após cada processo, e microscopias óptica e eletrônica de varredura, relacionando as medidas de dureza em função das diferentes regiões indentadas. Para as amostras implantadas ionicamente com diferentes concentrações, o melhor resultado foi obtido para concentração de 27% atm.N, onde a dureza apresenta valores até 3 vezes maiores na superfície, quando comparados com os valores para o aço não-implantado. Após hidrogenação de 12 horas, o valor da dureza é reduzido para aproximadamente metade do seu valor. Para as amostras nitretadas em diferentes temperaturas, o melhor resultado foi observado para a temperatura de 450°C, onde a dureza aumenta em torno de 6 vezes, comparado com o aço não-nitretado. O aumento é atribuído à formação de diversas fases como: austenita expandida γ_{exp} devida à quantidade de N em solução sólida, nitreto de cromo CrN de estrutura cúbica, e nitreto de ferro Fe₃N de estrutura hexagonal. Após hidrogenação de 4 horas, esse valor é reduzido em torno de 40%. Após a hidrogenação, ocorrem mudanças microestruturais da superfície, tanto para as amostras implantadas ionicamente quanto para as amostras nitretadas à plasma. Os valores de dureza dependem da região indentada, devido principalmente ao aparecimento de trincas superficiais e à formação de bolhas de hidrogênio em algumas regiões da superfície, as quais dependem do processo de nitretação utilizado e de seus parâmetros.

ABSTRACT

In this work were investigated the mechanical properties of hardness and elastic modulus of austenitic stainless steel samples type ABNT 304, whose surface was submitted to two process of nitriding: nitrogen ion beam implantation and glow-discharge plasma nitriding. After these processes the samples were hydrogenated by cathodic charging. To determine the mechanical properties of surface was used the instrumented indentation technique. Were used X-ray diffraction technique, at the objective of verifying the phase transformations occurred after each process, and optical microscopy and scanning electron microscopy, give possibility to relate hardness as a function of different indented regions. For the implanted samples with different concentrations, the greatest hardness value was obtained for 27% atm.N, where hardness values were 3 times higher than in non implanted steel. After hydrogenation during 12 hours, the hardness is reduced to half of its value. For nitrided samples at different temperatures, the greatest result was observed at 450°C, where hardness increase about 6 times its values, compared with the no nitrided steel. This increase is attributed to the formation of several phases as: γ_{exp} due to large amount of N in solid solution, iron nitrides and chromium nitrides induced by plasma nitriding process. After hydrogenation during 4 hours, the hardness presented a small reduction of 40%. After the hydrogenation, the surface microstructure is modified in all samples. The hardness values is dependent on the indented area, due mostly to cracks nucleation and bubbles formed in some regions of the surface, depending on the nitriding process and used parameters.

Sumário

Resumo	iii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	5
2.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos	5
2.1.1 Breve Histórico do Desenvolvimento dos Aços Inoxidáveis . . .	5
2.1.2 Sistema Fe-Cr-Ni	7
2.1.3 Estrutura Cristalina e Propriedades	11
2.1.4 Efeitos Induzidos pelo Hidrogênio	14
2.2 Implantação Iônica	17
2.2.1 Equipamento e Técnica	19
2.2.2 Programa SRIM	20
2.3 Nitretação à Plasma por Descarga Luminosa	21
2.3.1 Equipamento e Mecanismos de Nitretação	22
2.4 Hidrogenação Catódica de Aços Nitretados	25
3 Indentação Instrumentada	27
3.1 Nanoindentador	28
3.2 Método de Oliver e Pharr	28
4 Métodos Experimentais	33
4.1 Material Utilizado	33

4.2	Preparação das Amostras	34
4.2.1	Tratamento Térmico e Polimento	34
4.2.2	Implantação Iônica	36
4.2.3	Nitretação à Plasma	38
4.2.4	Hidrogenação Catódica	39
4.3	Difratometria de Raio-X	41
4.4	Indentação Instrumentada	43
4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	44
5	Resultados e Discussão	45
5.1	Implantação Iônica	45
5.1.1	Difratometria de Raio-X	45
5.1.2	Propriedades Mecânicas	51
5.1.3	Comportamento da Dureza em Função da Região Indentada .	61
5.2	Nitretação à Plasma	64
5.2.1	Difratometria de Raio-X	64
5.2.2	Propriedades Mecânicas	74
5.2.3	Comportamento da Dureza em Função da Região Indentada .	84
6	Conclusão	88
	Bibliografia	92

Lista de Figuras

2.1	<i>Seção isotérmica à 1200° C do diagrama ternário Fe-Cr-Ni.</i>	8
2.2	<i>Seção isotérmica à 1100° C do diagrama ternário Fe-Cr-Ni.</i>	8
2.3	<i>Seção isotérmica à 1000° C do diagrama ternário Fe-Cr-Ni.</i>	9
2.4	<i>Seção isotérmica à 900° C do diagrama ternário Fe-Cr-Ni.</i>	10
2.5	<i>Seção isotérmica à 800° C do diagrama ternário Fe-Cr-Ni.</i>	10
2.6	<i>Estrutura cúbica de face centrada (cfc).</i>	12
2.7	<i>Valores de dureza e imagem da microestrutura do aço austenítico 304L, hidrogenado catodicamente.</i>	16
2.8	<i>Desenho esquemático de um implantador de íons.</i>	19
2.9	<i>Desenho esquemático das partes de um nitretador à plasma.</i>	23
2.10	<i>Curva característica de $V \times I$ numa descarga anormal.</i>	24
3.1	<i>Representação esquemática das partes do nanoindentador.</i>	28
3.2	<i>Perfil da superfície durante o carregamento máximo e após a retirada da carga, num teste de indentação instrumentada.</i>	29
3.3	<i>Curva de carregamento e descarregamento em função da profundidade.</i>	30
4.1	<i>Montagem do sistema para polimento eletrolítico</i>	35
4.2	<i>Distribuição em patamar para o nitrogênio segundo as energias utilizadas</i>	37
4.3	<i>Montagem do sistema para realização da hidrogenação catódica</i>	40
4.4	<i>Raios-X difratados por um arranjo periódico de átomos de um cristal</i>	42
4.5	<i>Esquema de carregamento e descarregamento para 12 ciclos</i>	43

4.6	<i>Imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando uma matriz de indentações 4×4.</i>	44
5.1	<i>Fases presentes no aço ABNT 304 não-implantado (0%) e implantado com diferentes concentrações, antes da hidrogenação.</i>	46
5.2	<i>Sobreposição dos difratogramas obtidos na figura 5.1, destacando os ângulos entre $48,0^\circ$ e $56,0^\circ$.</i>	48
5.3	<i>Fases presentes no aço ABNT 304 não-implantado, e implantado nas concentrações de 1%, 3%, 9% e 27% atm.N, após hidrogenação de 12 horas.</i>	49
5.4	<i>Sobreposição dos difratogramas obtidos na figura 5.3, destacando os ângulos entre $47,0^\circ$ e $57,0^\circ$.</i>	50
5.5	<i>Dureza em função da profundidade de contato para amostras submetidas a implantação iônica, não-hidrogenadas.</i>	52
5.6	<i>Dureza em função da profundidade de contato para amostras submetidas a implantação iônica, hidrogenadas por 12 horas.</i>	54
5.7	<i>Módulo de elasticidade em função da profundidade de contato para amostras submetidas à implantação iônica, não hidrogenadas.</i>	56
5.8	<i>Módulo de elasticidade em função da profundidade de contato para amostras submetidas à implantação iônica, hidrogenadas por 12 horas.</i>	57
5.9	<i>Imagens de microscopia óptica da amostra não-implantada, antes e após hidrogenação.</i>	58
5.10	<i>Imagens de microscopia óptica da amostra implantada com 1% atm.N, antes e após hidrogenação.</i>	58
5.11	<i>Imagens de microscopia óptica da amostra implantada com 3% atm.N, antes e após hidrogenação.</i>	59
5.12	<i>Imagens de microscopia óptica da amostra implantada com 9% atm.N, antes e após hidrogenação.</i>	59
5.13	<i>Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra implantada com 27% atm.N, antes e após hidrogenação.</i>	60
5.14	<i>Dureza em função da região indentada para amostra não-implantada, após hidrogenação de 12 horas.</i>	61

5.15	<i>Dureza em função da região indentada para amostra implantada com 1% atm.N, após hidrogenação de 12 horas.</i>	62
5.16	<i>Dureza em função da região indentada para amostra implantada com 3% atm.N, após hidrogenação de 12 horas.</i>	62
5.17	<i>Dureza em função da região indentada para amostra implantada com 9% atm.N, após hidrogenação de 12 horas.</i>	63
5.18	<i>Dureza em função da região indentada para amostra implantada com 27% atm.N, após hidrogenação de 12 horas.</i>	63
5.19	<i>Fases presentes no aço ABNT 304 não-nitretado, e nitretado à plasma com diferentes temperaturas, antes da hidrogenação.</i>	65
5.20	<i>Sobreposição dos difratogramas obtidos na figura 5.19, destacando os ângulos entre 45,0° e 57,0°.</i>	67
5.21	<i>Fases presentes no aço ABNT 304 não-nitretado e nitretado à plasma com diferentes temperaturas, após hidrogenação de 4 horas.</i>	69
5.22	<i>Sobreposição dos difratogramas obtidos na figura 5.21, destacando os ângulos entre 46,0° e 57,0°.</i>	71
5.23	<i>Dureza em função da profundidade de contato para amostra não nitretada e nitretadas com diferentes temperaturas, não hidrogenadas.</i>	74
5.24	<i>Dureza em função da profundidade de contato para amostra não nitretada e nitretadas com diferentes temperaturas, hidrogenadas por 4 horas.</i>	77
5.25	<i>Módulo de elasticidade em função da profundidade de contato para amostra não nitretada e nitretada com diferentes temperaturas, não hidrogenadas.</i>	79
5.26	<i>Módulo de elasticidade em função da profundidade de contato para amostra não nitretada e nitretada com diferentes temperaturas, hidrogenadas por 4 horas.</i>	80
5.27	<i>Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra não-nitretada, após hidrogenação.</i>	81
5.28	<i>Imagens de microscopia ótica da amostra nitretada à 400°C, antes e após hidrogenação.</i>	81

5.29	<i>Imagens de microscopia ótica da amostra nitretada à 450° C, após hidrogenação.</i>	82
5.30	<i>Imagens de microscopia ótica da amostra nitretada à 500° C, após hidrogenação.</i>	82
5.31	<i>Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra nitretada à 600° C, antes e após hidrogenação.</i>	83
5.32	<i>Dureza em função da região indentada para amostra não-nitretada, após hidrogenação de 4 horas.</i>	84
5.33	<i>Dureza em função da região indentada para amostra nitretada à 400° C, após hidrogenação de 4 horas.</i>	85
5.34	<i>Dureza em função da região indentada para amostra nitretada à 450° C, após hidrogenação de 4 horas.</i>	85
5.35	<i>Dureza em função da região indentada para amostra nitretada à 500° C, após hidrogenação de 4 horas.</i>	86
5.36	<i>Dureza em função da região indentada para amostra nitretada à 600° C, após hidrogenação de 4 horas.</i>	86

Capítulo 1

Introdução

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem grande aplicabilidade industrial, devido a suas propriedades como: alta resistência à corrosão e oxidação em diversos meios corrosivos, alta resistência ao calor, boa tenacidade em baixas temperaturas e baixa fluência em temperaturas elevadas[1]. Os aços austeníticos, principalmente os da série ABNT 304, são utilizados na fabricação de válvulas e peças de tubulações, trocadores de calor, equipamentos para indústrias químicas e em outras aplicações que envolvem elevadas pressões de hidrogênio, que pode estar na forma gasosa ou em ambientes líquidos. Um exemplo é a sua utilização como revestimento em aços mais baratos, na fabricação de vasos de pressão de reatores numa refinaria de petróleo[2]. São enormes os problemas e os prejuízos causados pela corrosão e aparecimento de trincas nas operações de extração, produção e refino do petróleo. Esses problemas estão ligados não só à composição do petróleo, mas também às condições ambientais como: meio marítimo, H_2S úmido, gás naftênico, etc. Devido ao grande risco de falhas catastróficas, a escolha adequada de materiais para trabalhar em ambientes hidrogenados deve ser cuidadosa, no sentido de conhecer seu comportamento mecânico em ambientes ricos em hidrogênio. Por causa da grande variedade de aplicações industriais desses aços, diversos trabalhos foram desenvolvidos com o objetivo de investigar as propriedades mecânicas e as alterações microestruturais devidas à presença de H. Os principais efeitos de fragilização pelo H são atribuídos à alta fugacidade do hidrogênio na superfície e à baixa difusibilidade na austenita à temperatura ambiente. A presença do H em camadas superficiais muito finas do material provoca a formação de duas fases martensíticas: uma fase ε de estrutura hexagonal compacta, nucleada durante o carregamento catódico, e uma fase α' de estrutura

cúbica, nucleada durante a desgaseificação do aço. Além da fase α' , e devido a sua presença, ocorre o aparecimento de trincas superficiais, durante a desgaseificação. Como consequência do processo de hidrogenação, ensaios mecânicos mostram: redução nos valores de dureza nas regiões superficiais do material, redução da ductilidade e mudança do modo de fratura dúctil para fratura frágil[2, 3].

Várias técnicas de modificação de superfície são utilizadas em aços, com o objetivo de melhorar suas propriedades mecânicas e promover o endurecimento superficial do material. Dentre elas estão as técnicas de implantação de nitrogênio por bombardeamento de feixe de íons e nitretação à plasma por descarga luminosa. A implantação iônica é uma técnica que permite a introdução de nitrogênio acima dos limites de solubilidade através do bombardeamento do material por um pequeno fluxo iônico com alta energia média por íon[4]. A quantidade de N introduzido no material depende da concentração (% atm.N) utilizada durante o processo, relacionada com a fluência (quantidade de íons por cm^2). A nitretação à plasma consiste de um grande fluxo iônico com energia média suficiente para causar defeitos na rede cristalina do material. Neste processo a quantidade de N introduzido depende da composição da atmosfera nitretante e, principalmente, da temperatura utilizada[5, 6]. Nos dois processos, o endurecimento é resultado da formação de fases de nitretos (de ferro e/ou cromo) e de uma fase denominada austenita expandida, provocada pelo N em solução sólida presente na matriz. A motivação para este trabalho de pesquisa é devida à vários resultados relatados na literatura, que mostram um aumento significativo nos valores de dureza para ambas as técnicas. A eficiência tanto da implantação iônica quanto da nitretação à plasma depende dos parâmetros utilizados durante cada processo.

O objetivo deste trabalho é verificar se camadas nitretadas em aços inoxidáveis austeníticos são eficientes para prevenir os efeitos de fragilização pelo hidrogênio nestes materiais.

Os poucos trabalhos que tratam de aços nitretados e hidrogenados catodicamente, trazem informações quanto aos mecanismos de entrada e transporte do H nestes materiais. Alguns autores atribuem os efeitos benéficos de camadas nitretadas, com relação à supressão da fase ε formada durante a hidrogenação. Poucos trabalhos têm sido dedicados na investigação das propriedades mecânicas e das alterações microestruturais dos aços inoxidáveis austeníticos nitretados e submetidos,

posteriormente, à hidrogenação catódica.

Neste trabalho são analisadas as propriedades mecânicas do aço ABNT 304 nitretado através das técnicas de implantação por bombardeamento de feixe de íons e nitretação à plasma por descarga luminosa, posteriormente hidrogenados catodicamente. Para o processo de implantação iônica foram utilizadas quatro concentrações diferentes: 1%, 3%, 9% e 27% atm.N. Para a nitretação à plasma foram utilizadas temperaturas de 400°C, 450°C, 500°C e 600°C, com atmosfera nitretante composta por 60%N₂+40%H₂. A hidrogenação catódica foi realizada em temperatura próxima à ambiente (entre 20°C e 23°C), durante 12 horas (para as amostras implantadas ionicamente) e 4 horas (para as amostras nitretadas à plasma). Para atingir o objetivo deste trabalho, foram desenvolvidas as seguintes atividades:

- Análise das fases formadas no aço ABNT 304 nos processos de polimento mecânico e eletrolítico, antes e após carregamento catódico;
- Análise das fases formadas pelos processos de implantação iônica e nitretação à plasma, antes e após carregamento catódico;
- Obtenção dos valores médios de dureza e módulo de elasticidade e sua relação com as fases formadas durante cada processo;
- Comportamento da dureza em função da região indentada para as amostras implantadas ionicamente e nitretadas à plasma, após hidrogenação catódica, através da análise de imagens de microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica da superfície.

A dissertação está estruturada da seguinte forma:

No capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica apresentando uma introdução aos aços inoxidáveis austeníticos, citando algumas de suas propriedades estruturais e mecânicas tanto do material em seu estado normal quanto após sua exposição ao hidrogênio. Em seguida, são discutidas as técnicas de implantação de nitrogênio por bombardeamento de feixe de íons e nitretação à plasma por descarga luminosa, analisando detalhes de cada processo.

No capítulo 3 é apresentada a técnica de indentação instrumentada utilizada para determinar a dureza e o módulo de elasticidade. Neste capítulo são mostrados o equipamento e suas características assim como o método proposto por Oliver e Pharr[7], para caracterização das propriedades mecânicas.

No capítulo 4 é feita uma descrição das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho, desde a preparação das amostras envolvendo limpeza, tratamento térmico e polimento, até as técnicas de modificação de superfície por nitretação e hidrogenação catódica. São também apresentados detalhes dos procedimentos usados na indentação instrumentada, difratometria de raio-x e nas imagens de microscopia ótica e eletrônica de varredura.

Os resultados obtidos, bem como a análise dos mesmos, estão contidos no capítulo 5. São analisadas as transformações de fases obtidas por difratometria de raios-x e, em seguida, é feita a análise das propriedades mecânicas obtidas por indentação instrumentada. Os diferentes comportamentos da dureza em função da região indentada de uma mesma amostra, determinados através das imagens de microscopia ótica e eletrônica de varredura, também são analisados. As conclusões obtidas são apresentadas no capítulo 6.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Este capítulo aborda a descrição de algumas propriedades estruturais e mecânicas dos aços inoxidáveis austeníticos em seu estado original e após a introdução do hidrogênio. Em seguida são discutidas as técnicas de nitretação utilizadas em nossa pesquisa: implantação iônica e nitretação à plasma, citando detalhes de cada processo e o funcionamento dos equipamentos.

2.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos

2.1.1 Breve Histórico do Desenvolvimento dos Aços Inoxidáveis

Até o início do século XX, apesar dos esforços de vários cientistas na área de materiais, um problema permanecia sem solução: os objetos de ferro e aço não eram suficientemente resistentes à corrosão e oxidação. No início do século XX este problema começava a ser solucionado em vários países simultaneamente, com as descobertas dos aços inoxidáveis ferríticos (1911) e martensíticos (1912). Ao final de 1912, o laboratório de Física da firma Krupp na Alemanha, chefiado pelo Dr. Breno Straub e com colaboração do metalurgista Dr. Eduard Maurer, desenvolveu os aços inoxidáveis austeníticos, contendo 20%Cr, 7%Ni e 0,25%C[8].

O desenvolvimento destes aços significou um grande avanço no desenvolvimento de materiais resistentes à corrosão e oxidação. Porém, estes aços eram suscetíveis a chamada corrosão intergranular, causada pelo empobrecimento em cromo

nas regiões de contorno de grãos por causa da precipitação do carboneto de cromo ($Cr_{23}C_6$) nestes locais[9]. Duas abordagens foram tentadas para solucionar este problema: redução no teor de carbono[10] e adição de elementos com maior afinidade pelo carbono do que o cromo[11, 12]. Tratamentos térmicos que envolvem o aquecimento do aço até temperaturas na faixa de 1000°C a 1100°C, também são utilizados para dissolver esse precipitado. O resfriamento é rápido (em água à temperatura ambiente) para mantê-lo dissolvido[1]. Este processo é chamado de solubilização.

Hoje, as normas de cada país apresentam várias composições diferentes desenvolvidas para aplicações e exigências específicas. Segundo a norma americana AISI (American Iron Steel Institute), os principais elementos de liga para um aço inoxidável austenítico tipo AISI 304 seguem a composição (em % peso) mostrada na tabela 2.1[9].

Designação	C (máx.)	Mn (máx.)	Si (máx.)	Cr	Ni	Fe	Outros elementos
AISI 304	0,08	2,0	1,0	18,0-20,0	8,0-10,5	balanço	-

Tabela 2.1: *Principais elementos de liga (% peso) do aço inoxidável austenítico AISI 304.*

Em seguida, são apresentados os efeitos dos principais elementos da liga dos aços inoxidáveis austeníticos[1, 9].

- *Cromo*: é o elemento mais importante da liga, pois é o principal responsável pelo aumento da resistência à corrosão e oxidação. No entanto, o teor do Cr nos aços inoxidáveis austeníticos deve ser controlado, pois ele desestabiliza a austenita, favorecendo a formação de outras fases.

- *Níquel*: É tido como o principal estabilizador da austenita. Também aumenta a resistência do aço à corrosão. Porém, sua influência é pequena quando comparada com a influência do Cr.

- *Carbono*: apesar de aumentar a resistência mecânica do aço, sua presença pode ocasionar a corrosão intergranular mesmo para os baixos teores utilizados.

- *Silício*: aumenta a resistência à oxidação. Quando em solução sólida, aumenta a resistência à corrosão localizada e a resistência mecânica do material em altas temperaturas.
- *Molibdênio*: melhora a resistência à corrosão e aumenta a resistência mecânica em trabalhos a quente.
- *Manganês*: também atua como estabilizador da austenita. Possui pequena influência na resistência à corrosão e diminui os efeitos devidos a presença do S na liga.
- *Enxofre*: sua introdução no aço é decorrente do processo de fabricação, podendo ser considerado como impureza[9]. Sua presença torna os aços mais frágeis durante trabalho à quente.
- *Fósforo*: também considerado como impureza, as desvantagens de sua presença na liga são maiores que suas vantagens. Apesar de aumentar a resistência à corrosão e ao desgaste, diminui a resistência ao choque e aumenta a fragilidade do material.

2.1.2 Sistema Fe-Cr-Ni

A base dos aços inoxidáveis austeníticos é constituída pelo sistema Fe-Cr-Ni, com baixo teor de C, de modo a se obter uma matriz predominantemente austenítica. A relação de equilíbrio de fase em função da temperatura e composição química, é representada pelo sistema ternário Fe-Cr-Ni. O estudo do equilíbrio de fases é feito através da análise das seções isotérmicas do diagrama ternário. O desenvolvimento de uma matriz predominantemente austenítica se dá pela correta escolha da composição química e do tratamento térmico.

As figuras 2.1, 2.2 e 2.3 mostram as seções isotérmicas do diagrama ternário Fe-Cr-Ni para as temperaturas de 1200°C, 1100°C e 1000°C, respectivamente[13]. Os teores de Fe, Cr e Ni foram calculados à partir das composições médias mostradas na tabela 2.1.

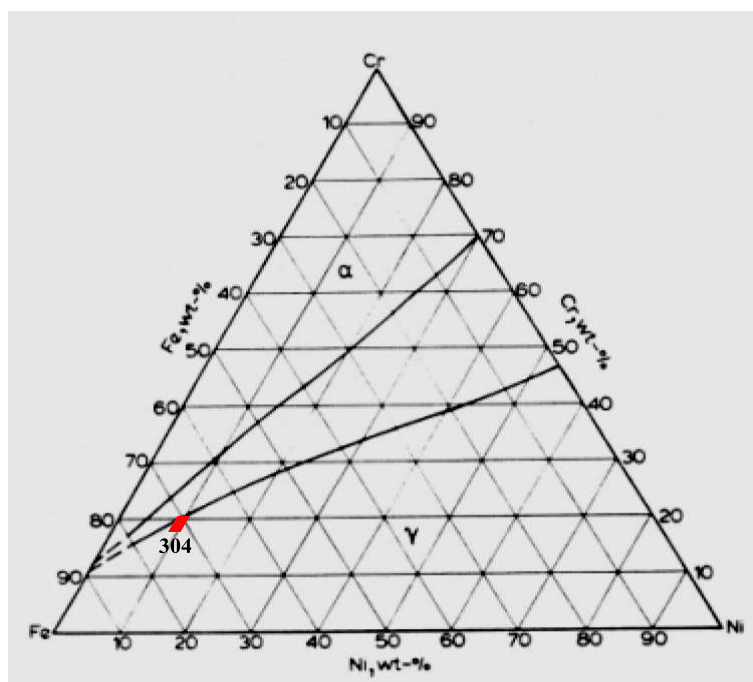


Figura 2.1: Seção isotérmica à 1200°C do diagrama ternário Fe-Cr-Ni.

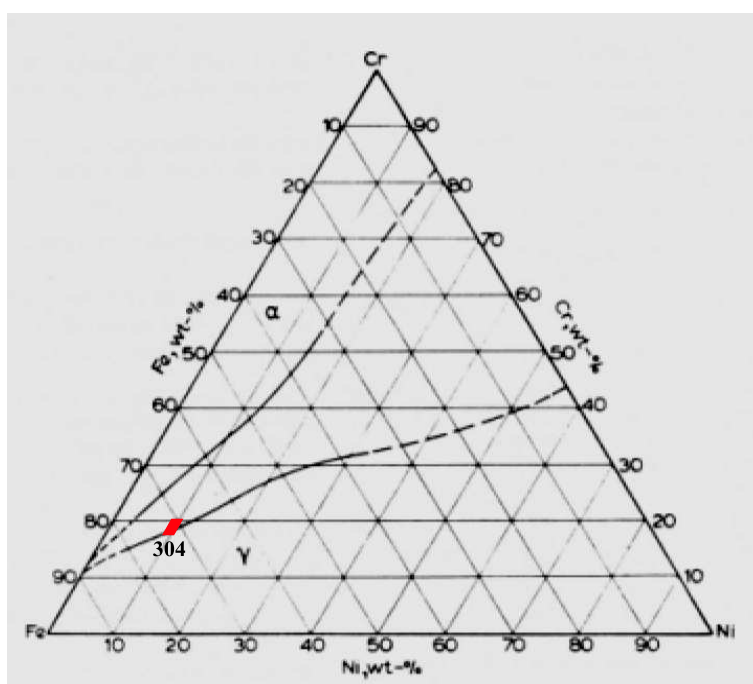


Figura 2.2: Seção isotérmica à 1100°C do diagrama ternário Fe-Cr-Ni.

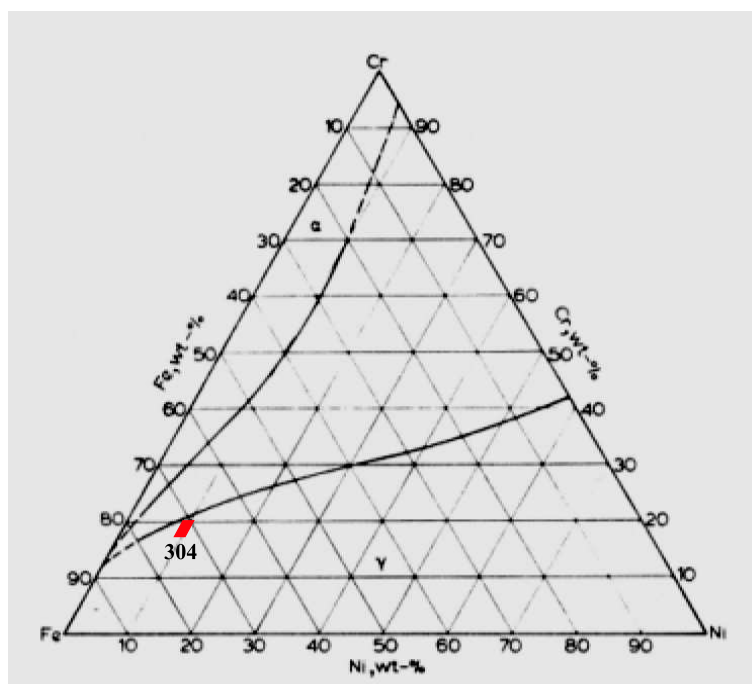


Figura 2.3: *Seção isotérmica à 1000°C do diagrama ternário Fe-Cr-Ni.*

As figuras 2.1, 2.2 e 2.3 mostram que, nestas temperaturas, as fases presentes são a ferrita (α), de estrutura cúbica de corpo centrado, e a austenita (γ), de estrutura cúbica de face centrada. O campo ferrítico está localizado próximo às composições ricas em cromo e o campo austenítico está localizado próximo às composições ricas em níquel. Um campo de co-existência das duas fases também é presente em composições intermediárias, cujos limites ampliam-se à medida que a temperatura decresce.

Nas seções isotérmicas a 1200°C e 1000°C o aço AISI 304 está situado no campo austenítico. Na seção isotérmica a 1100°C este aço fica localizado no limite dos campos austenítico e austenítico-ferrítico, para determinadas composições, sendo necessária a manipulação da composição, dentro de sua faixa de especificação, para obtenção de uma matriz predominantemente austenítica[9].

As seções isotérmicas do diagrama ternário Fe-Cr-Ni para as temperaturas de 900°C e 800°C são mostradas na figuras 2.4 e 2.5, respectivamente[13].

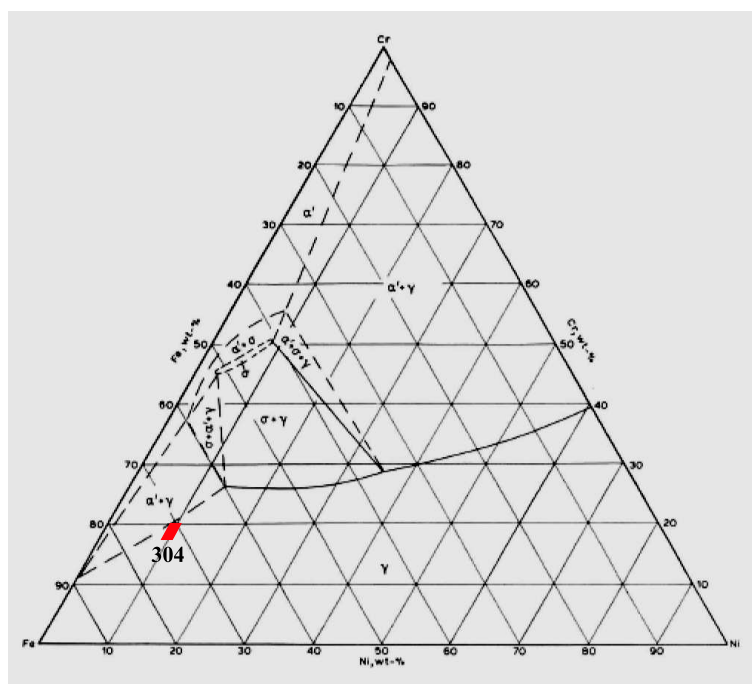


Figura 2.4: Seção isotérmica à 900°C do diagrama ternário Fe-Cr-Ni.

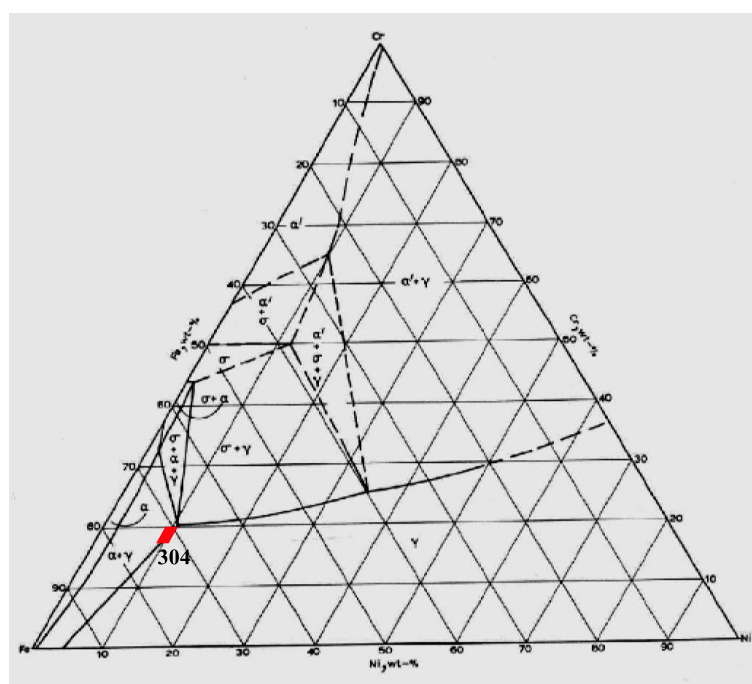


Figura 2.5: Seção isotérmica à 800°C do diagrama ternário Fe-Cr-Ni.

Nas seções isotérmicas a 900°C e 800°C é observada, além da ferrita e austenita, a existência de uma fase sigma (σ), de estrutura tetragonal, em composições próximas a 50%Fe e 50%Cr. O aço AISI 304 está localizado no campo austenítico (à 900°C) e próximo ao limite dos campos austenítico e austenítico-ferrítico (à 800°C). Nesta temperatura é necessária a manipulação da composição, dentro de sua faixa de especificação, para obtenção de uma matriz predominantemente austenítica[9].

2.1.3 Estrutura Cristalina e Propriedades

A estrutura cristalina dos aços inoxidáveis austeníticos é do tipo cúbica de face centrada (*cfc*), denominada de austenita gama (γ). A porcentagem do volume da célula unitária que é efetivamente ocupada pelos átomos de Fe é dada pelo fator de empacotamento (FE)[1], expresso por:

$$FE = \frac{n \cdot V_a}{V_c} \quad (2.1)$$

onde n é o número de átomos inteiros dentro da célula, V_a é o volume do átomo e V_c o volume da célula unitária. V_a e V_c são dados por

$$V_a = \frac{4\pi r^3}{3} \quad (2.2)$$

onde r é o raio do átomo e

$$V_c = a^3 \quad (2.3)$$

no caso de células cúbicas.

O fator de empacotamento calculado para estruturas *cfc* é de 0,74, isto é, 74% do volume da célula é ocupado pelos átomos de Fe, sendo o restante vazio, denominado de interstícios da rede. Os aços austeníticos possuem interstícios octaédricos e tetraédricos. Os átomos de carbono ficam alojados preferencialmente nos interstícios octaédricos da rede cristalina, por possuírem maior vão que os interstícios tetraédricos. De maneira geral, dizemos que o carbono forma uma solução sólida intersticial com a matriz austenítica, apesar da baixa solubilidade do carbono na austenita γ . Isto se deve ao fato de o carbono ser maior ($\cong 0,71\text{\AA}$) que o maior vão da estrutura *cfc* do Fe ($\cong 0,53\text{\AA}$)[1]. A estrutura *cfc* é mostrada na figura 2.6.

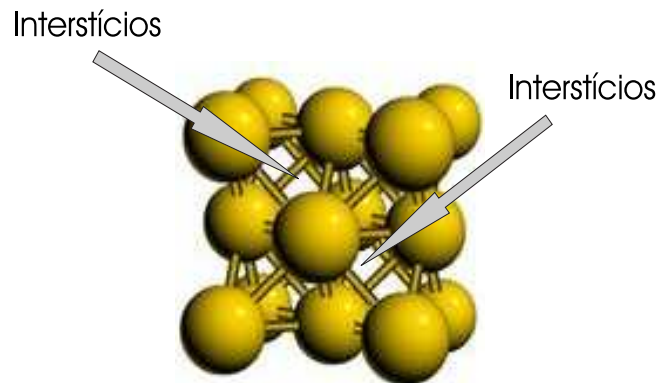


Figura 2.6: *Estrutura cúbica de face centrada (cfc), mostrando os interstícios da rede onde se localiza o C em solução sólida.*

Uma característica importante destes aços é de serem suscetíveis às transformações martensíticas induzidas por deformação a frio. A transformação da austenita em martensita está ligada à estabilidade da austenita determinada pela presença de vários elementos químicos, como citado anteriormente. Para os aços austeníticos os principais elementos estabilizadores da austenita são Mn, Ni e C. Estes elementos são denominados gamógenos por aumentarem o campo austenítico. Como em geral, o teor de manganês é fixo em 2%, o níquel e o carbono tornam-se os principais elementos estabilizadores da austenita. Post e Eberly[15], usando técnicas de permeabilidade magnética, desenvolveram uma fórmula empírica que permite determinar o índice de estabilidade (IE) destes materiais, dada por:

$$IE = (\%Ni) + 0,5(\%Mn) + 35(\%C) - 0,083(\%Cr + 1,5(\%Mo) - 20)^2 - 15 \quad (2.4)$$

Assim, materiais que possuem IE positivo, são considerados estáveis quanto às transformações de fase martensítica. Materiais que possuem IE negativo são instáveis sendo tão mais suscetíveis a tais transformações quanto mais negativo for o valor de IE. A tabela 2.2 mostra os valores de IE para alguns aços austeníticos.

Aço (AISI)	Índice de Estabilidade (IE)
304L	-5,6 ^(a)
304	-5,3 ^(b)
316	0,8 ^(c)
310	16,9 ^(c)

Tabela 2.2: Valores de IE calculados através dos valores médios da composição em % peso, ^(a)segundo Kuromoto et al.[16], ^(b)análise realizada no aço utilizado neste trabalho e segundo a Norma ABNT NBR 5601^(c).

Após a deformação a frio, parte da energia utilizada na deformação é armazenada no material na forma de defeitos cristalinos, tais como: defeitos puntiformes, defeitos de empilhamento e discordâncias, sendo delas a maior contribuição. No sistema Fe-Cr-Ni, freqüentemente associados à deformação plástica podem ocorrer, além dos defeitos cristalinos, duas fases martensíticas. Estas fases são denominadas de martensita α' , com estrutura cúbica de corpo centrado (*ccc*), e martensita ε , de estrutura hexagonal compacta (*hcp*)[9]. A nucleação destas fases foi primeiro proposta por Mangonon e Thomas[17], os quais ao trabalharem com o aço 304, constataram que a quantidade da fase α' para 20% de deformação a 196°C atingia valores da ordem de 50%, e que esta quantidade aumentava continuamente com o aumento da deformação, enquanto a quantidade da fase ε aumentava até 5% de deformação e depois diminuía. Segundo estes autores, haviam duas possibilidades para a nucleação das fases martensíticas:

- a fase ε se formaria primeiro e a fase α' se nuclearia dentro da fase ε ;
- a austenita γ se transformaria diretamente para a fase α' , com a fase ε sendo formada como consequência das deformações de rede geradas pela transformação de γ para α' , e devido à baixa energia de falha de empilhamento (EFE) da austenita não transformada. Segundo Ferreira *et al.*[18] a presença do H nestes aços aumenta o movimento de discordâncias, que são responsáveis, em sua maioria, pelas deformações plásticas produzidas em metais[19]. Quando duas discordância parciais se separam, ocorre uma falha de empilhamento na seqüência dos planos atômicos do material. A região da falha possui uma energia característica chamada de EFE, a qual fornece uma força tendendo a puxar as discordâncias juntas[20]. Uma separação

de equilíbrio pode ser estabelecida quando as forças repulsivas e atrativas entre as discordâncias são balanceadas. A distância de equilíbrio entre duas discordâncias depende da EFE. Quanto menor o valor de EFE, maior a distância de equilíbrio entre duas discordâncias[19, 20].

As mesmas evidências da presença da fase ε nas ligas Fe-Cr-Ni dos aços inoxidáveis austeníticos foram encontradas por Binder[21] e Cina[22]. Binder detectou uma quantidade constante da fase ε numa liga Fe-Cr-Ni (com 0,056%C), mesmo aumentando a quantidade de deformação plástica a 196°C. Cina, trabalhando com a mesma liga deformada a frio, concluiu que a fase ε é uma fase de transição que é totalmente transformada em α' por deformação adicional.

A fase α' forma-se preferencialmente nas intersecções de plaquetas da fase ε com contornos de grão e de macla. A fase ε também se forma em baixas temperaturas na ausência de deformação plástica, enquanto para a formação de α' , a deformação é necessária. Os diversos resultados obtidos sugerem a seguinte sequência de transformações[17, 23, 24]: $\gamma(cfc) \Rightarrow \varepsilon(hcp) \Rightarrow \alpha'(ccc)$.

A presença das fases martensíticas gera mudanças nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis austeníticos. Existe uma concordância na literatura de que a presença da fase α' causa um aumento da resistência mecânica, o qual pode ser notado pelo aumento do valor da dureza desses materiais. O efeito da fase ε na resistência mecânica é muito menos acentuado e até desprezado por alguns autores.

2.1.4 Efeitos Induzidos pelo Hidrogênio

Durante a hidrogenação catódica dos aços austeníticos à temperatura ambiente, uma grande quantidade de H na forma dissociada é oferecida à superfície da amostra. A alta fugacidade do H na superfície, associada à sua baixa difusibilidade na austenita, são responsáveis pela grande concentração de H numa camada muito fina próxima à superfície do material[25]. A presença do H nesta camada promove o aparecimento de tensões compressivas, conduzindo a uma deformação e dilatação em regiões localizadas da rede cristalina. Como consequência da enorme distorção da rede associada à diminuição da EFE do material hidrogenado, ocorre a nucleação da fase martensítica ε durante o carregamento catódico[26]. Esta fase é cristalograficamente idêntica à fase ε nucleada por deformação a frio[26, 27].

Uma vez interrompido o carregamento catódico, inicia-se o processo de degaseificação, no qual parte da martensita ε é transformada em martensita α' . Isto ocorre devido ao tensionamento da rede cristalina provocado pela saída do hidrogênio, no sentido inverso daquele existente quando da entrada do hidrogênio. Nesta etapa, as regiões superficiais do material são submetidas a tensões trativas, que se deformam plástica e elasticamente, dando origem a trincas superficiais retardadas, que evoluem com o tempo de degaseificação. A nucleação e o crescimento das trincas são causadas pela fratura localizada e pela nucleação da fase martensítica α' , a qual também é cristalograficamente idêntica à fase α' nucleada por deformação a frio[26, 27]. A quantidade e o tipo de trincas presentes no material dependem, principalmente, do tempo de hidrogenação[16, 26, 28].

A porcentagem de ε e de α' induzidas pelo processo de hidrogenação é mais alta quando comparada com a porcentagem obtida para o material deformado a frio. A sequência das transformações martensíticas para um aço inoxidável austenítico hidrogenado e deformado a frio é a mesma, assim como os locais preferenciais para nucleação das fases, sendo que deve-se acrescentar as trincas superficiais como pontos de nucleação da fase α' [3].

Os efeitos do H nas propriedades mecânicas de aços inoxidáveis austeníticos são bastante estudados[2, 3]. Testes mecânicos realizados em aços hidrogenados mostram que:

- Ocorre redução da ductilidade do material com o aumento do tempo de hidrogenação. Esta mudança é fortemente influenciada pela espessura da amostra, uma vez que o H é introduzido numa camada muito fina da superfície[29, 30];
- Induz mudança do modo de fratura dúctil para fratura frágil[31];
- Diminui os valores médios de dureza em camadas superficiais do material, devido a propagação de trincas[2];
- Provoca o aumento localizado no valor da dureza, devido a presença da fase martensítica α' [2, 32];

A figura 2.7 mostra em (a), os valores de dureza obtidos para um aço inoxidável austenítico AISI 304L polido mecanicamente e hidrogenado durante 4 horas com diversos tempos de degaseificação[33] e, em (b), a microestrutura típica do aço 304L hidrogenado, mostrando a formação de trincas superficiais após o processo de degaseificação[16].

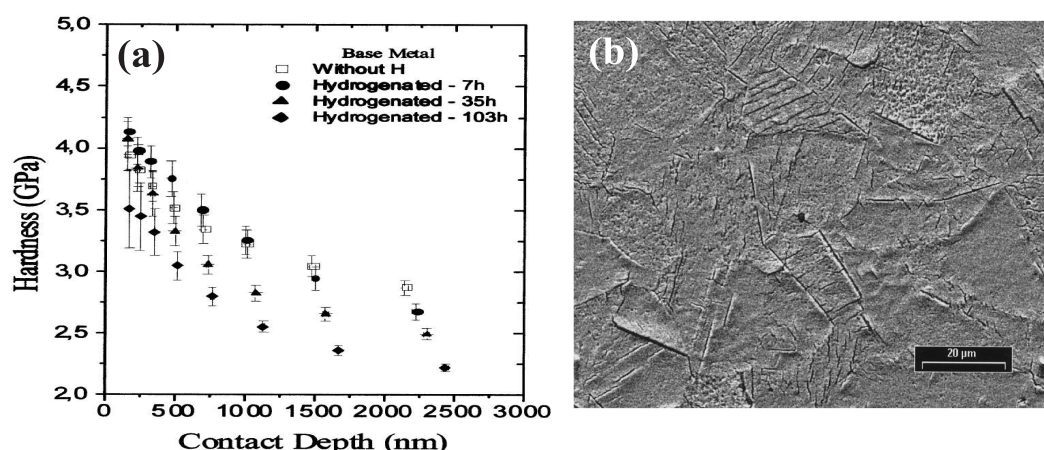


Figura 2.7: Valores da dureza em função do tempo de degaseificação para o aço AISI 304L em (a), e microestrutura com formação de trincas superficiais em (b)[16, 33].

Kuromoto *et al.*[16], analisando o aço inoxidável austenítico AISI 304L hidrogenado catodicamente, verificaram que o H induz à transformação de duas fases martensíticas, ε de estrutura hexagonal compacta, nucleada durante o carregamento catódico, e α' de estrutura cúbica de corpo centrado, nucleada durante o processo de degaseificação. As trincas superficiais são nucleadas durante a degaseificação, onde a quantidade de trincas depende do tempo de hidrogenação (figura 2.2b). Godoi *et al.*[33], analisando o mesmo material hidrogenado nas mesmas condições, verificaram que o valor da dureza diminui com o tempo de degaseificação (figura 2.2a), sendo que esta redução é atribuída à nucleação das trincas. Após 4 dias de degaseificação, cessa o crescimento das trincas e não é mais observada diferença nos valores de dureza com o tempo de degaseificação.

A composição de um aço inoxidável austenítico AISI 304L é similar ao do aço AISI 304. A diferença está no teor de carbono, que é menor (máximo de 0,03 % peso) para o 304L. Este aço é mais suscetível às transformações martensíticas, pois seu índice de estabilidade (ver tabela 2.2) é menor que o IE dos aços 304.

2.2 Implantação Iônica

Dentre as várias técnicas de modificação de superfícies encontra-se a implantação iônica por bombardeamento de feixe de íons, a qual consiste de um pequeno fluxo iônico com alta energia média por íon[34, 35]. Este processo permite a introdução de espécies atômicas em diversos tipos de substrato, em proporções acima dos limites de solubilidade[34]. A técnica de implantação consiste basicamente em acelerar íons, inicialmente produzidos, através de um campo elétrico em vácuo da ordem de $10^{-4}Pa$. Os parâmetros de entrada para a implantação são: o tipo de íon, sua energia e fluência e o material alvo. Esses parâmetros permitem o controle preciso do número de íons injetados e da profundidade de penetração. A energia e a fluência dos íons incidentes devem ser controlados durante o processo, pois eles têm grande influência na interação entre os íons incidentes e os átomos do alvo[36]. Através da implantação iônica de nitrogênio, são obtidas fases de nitretos dos elementos da matriz, os quais são mais duros e resistentes ao desgaste e a corrosão[37, 38]. A quantidade e o tipo de nitretos formados durante a implantação dependem da composição do aço, da fluência (íons/cm²) utilizada durante o processo, da concentração (% atômica) e da energia dos íons incidentes[34, 39, 40]. Moncoffre[39] analisando aços com baixo teor de Cr implantados com íons de nitrogênio com fluências abaixo de $10^{17}N^+/cm^2$, verificou a formação de nitretos de ferro ($Fe_{16}N_2$), enquanto para fluências acima da mencionada foi observada a formação de nitretos de ferro de estrutura hexagonal ($Fe_{2+x}N$). Resultados obtidos para um aço austenítico com alto teor de Cr implantado com íons de nitrogênio com alta fluência apresentaram a formação de nitretos de cromo (Cr_2N)[41]. Dimigen *et. al*[40] encontraram um notável aumento na resistência mecânica de aços austeníticos contendo altas concentrações de Cr implantados com fluência acima de $2 \times 10^{17}N^+/cm^2$ devido à formação de nitretos. A energia dos íons incidentes é de grande importância no processo de implantação. Quanto maior a energia do íon, maior é o alcance dos danos produzidos no material implantado, aumentando a espessura da camada modificada[34]. Esses danos ocorrem durante as colisões íon×átomo-alvo, os quais promovem o deslocamento dos átomos do material implantado de seus sítios na rede cristalina. No caso de metais, a implantação pode produzir uma grande quantidade de deslocamentos de átomos e tornar o material mais duro.

O processo de implantação iônica é relativamente simples e apresenta algumas vantagens quando comparado com outros métodos[34]:

- O processo pode ser realizado a temperaturas próximas à temperatura ambiente, portanto sem ocorrer alterações nas dimensões da amostra;
- Permite o controle do número de íons injetados e da profundidade de penetração dos mesmos;
- Não ocorre formação de coberturas na superfície da amostra como no caso da deposição de filmes finos, portanto, não apresenta problemas de adesão[42];
- A superfície implantada não apresenta rugosidade, fator importante na determinação de propriedades mecânicas por indentação instrumentada.

As desvantagens podem ser resumidas em:

- Alto custo do equipamento;
- Implantação em regiões localizadas da amostra, não sendo adequada para tratamento de peças de geometria complexa;
- Pequena espessura da camada modificada (em torno de $0,2\mu\text{m}$);
- Necessidade de alto vácuo para a eficiência do processo.

2.2.1 Equipamento e Técnica

A maioria dos implantadores de íons apresenta o mesmo princípio de funcionamento. A figura 2.8 indica as principais partes do equipamento.

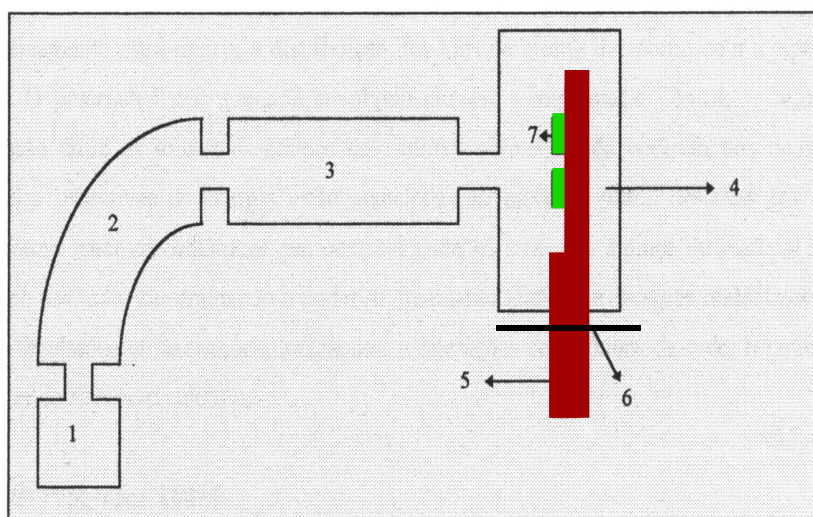


Figura 2.8: *Desenho esquemático de um implantador de íons. 1) Fonte de íons; 2) Separador magnético; 3) Acelerador e sistema de foco; 4) Câmara de alvos; 5) Porta-amostras; 6) Regulador angular; 7) Material alvo.*

Os íons gerados pela fonte são acelerados por um campo elétrico, com energias que podem variar desde dezenas a centenas de milhares de elétrons-volts[43]. Quando o feixe de íons sai por meio de um orifício extrator, apresenta uma geometria cilíndrica divergente. O feixe passa então por um separador magnético que seleciona massas de 1 a 250 u.m.a. e induz um desvio de 90° em sua trajetória. Em seguida, o feixe é acelerado através do tubo acelerador, onde o campo elétrico máximo depende do equipamento. Assim que o feixe de íons sofre aceleração, ele é focalizado na câmara de alvos através de um sistema de lentes de quadrupolo elétrico, até bombardear o material alvo. Os íons penetram na superfície do material e distribuem-se numa determinada profundidade, cujo perfil é de forma Gaussiana na maioria dos casos[44]. Flutuações estatísticas que ocorrem durante o processo de perda de energia dos íons incidentes, determinam a forma e a largura desta distribuição, que é expressa pela seguinte equação[45]:

$$N(x) = \frac{\Phi \exp\left\{\frac{-(x-R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2}\right\}}{\sqrt{2\pi D \Delta R_p}} \quad (2.5)$$

A equação 2.5 fornece o perfil de distribuição dos íons implantados no material alvo, onde D é a densidade eletrônica do material alvo, Φ é a fluência, R_p é o alcance projetado, ΔR_p é o desvio padrão longitudinal e $N(x)$ a concentração de íons em função da profundidade. R_p e ΔR_p , são funções da energia, e seus valores são normalmente obtidos através de um programa de simulação, discutido adiante.

O principal processo físico que ocorre durante a implantação iônica é devido a interação dos íons com a matéria, descrito pelas colisões entre os íons incidentes e os átomos do material alvo. Durante as colisões ocorrem perdas sucessivas de energia, geralmente descritas por dois eventos: um através dos choques elásticos que ocorrem entre os íons e os átomos do material alvo como um todo, que determinam o poder de freamento nuclear (S_n). Outro é devido aos choques inelásticos que são resultado de excitações, ionizações e interações com fônons da rede, os quais levam ao poder de freamento eletrônico (S_{el})[4]. Os valores de S_n e S_{el} , também podem ser determinados através de um programa de simulação.

2.2.2 Programa SRIM

Os valores de R_p , ΔR_p , S_n e S_{el} podem ser determinados através de um programa de simulação. O programa computacional TRIM (*Transport of Ions in Matter*)[46], determina os poderes de freamento eletrônico e nuclear através do formalismo desenvolvido por Ziegler *et al.*[47]. Este programa simula a trajetória do íon passo a passo, através dos conceitos de S_n e S_{el} , onde os parâmetros de entrada para a simulação são: tipo e energia do íon incidente e o tipo de material alvo. Esta versão do programa (TRIM) de 1985, conta com uma versão mais atual, o SRIM-2003 (*Stopping and Range of Ions in Matter*)[46]. Este grupo de programas calcula os poderes de freamento (eletrônico e nuclear), o alcance projetado e o desvio padrão longitudinal através de um tratamento quântico das colisões entre os íons incidentes e os átomos do material alvo, partindo do potencial de interação coulombiano entre eles. A descrição completa dos cálculos utilizados na determinação dos valores de R_p , ΔR_p , S_n e S_{el} pode ser vista nos trabalhos de Ziegler *et al.*[47] e Brandt[48].

2.3 Nitretação à Plasma por Descarga Luminosa

Outro processo para se modificar a superfície de um material e conservar suas propriedades de volume é a técnica de nitretação à plasma por descarga luminosa. Esta técnica consiste de um grande fluxo iônico com energia média por íon suficiente para causar a pulverização catódica (*sputtering*) e a formação de defeitos na rede cristalina do material[49]. A nitretação à plasma oferece algumas vantagens comparada com outras técnicas, dentre elas[5, 49]:

- Requer baixas energias e não produz resíduos químicos, como a nitretação líquida, onde a peça a ser nitretada é colocada num banho à base de cianeto;
- O tempo de nitretação é mais baixo que nos processos termoquímicos convencionais, como a nitretação à gás, que consiste basicamente na dissociação de amônia (NH_3) em temperaturas na faixa de 500°C a 550°C;
- O plasma é uniforme sobre a superfície, formando uma região nitretada de espessura também uniforme;
- É possível controlar a espessura das camadas de nitretos através de controle dos parâmetros de nitretação, descritos a seguir.

Os parâmetros que podem ser controlados incluem taxa de aquecimento, composição da atmosfera nitretante, pressão do gás, temperatura e tempo de nitretação, tensão entre os eletrodos, corrente e taxa de *sputtering*. Amostras de aço AISI 304, nitretadas à plasma em gás NH_3 à temperatura de 490°C, chegam a ter os valores de dureza aumentados de 2,35 GPa para 14,7 GPa[50]. Kumar *et al.*[6], trabalhando com o aço austenítico AISI 316, nitretado à plasma para diversas composições de atmosfera nitretante, encontrou valores de dureza de aproximadamente 7,0 GPa para composição 25% H_2 +75% N_2 em temperatura de nitretação de 400°C. O aumento da dureza superficial é devido não só à formação de nitretos de cromo e/ou ferro, mas também à formação de uma fase composta por N em solução sólida, localizada nos interstícios da rede cristalina, denominada de austenita expandida (γ_{exp})[6, 51]. Vários autores[50, 52, 53] indicam que a concentração de N na espessura das camadas nitretadas é fortemente dependente da temperatura de nitretação.

A camada nitretada é composta por duas regiões distintas: a zona de difusão e a camada de compostos. A zona mais interna, formada pela difusão do nitrogênio atômico na amostra, é chamada de zona de difusão, a qual é formada por uma solução sólida de nitrogênio na matriz e alguns precipitados dispersos de nitreto de ferro ou nitretos dos elementos de liga presentes no aço. A zona mais superficial é a zona de compostos, formada pelas fases Fe_4N e Fe_{2+x}N para uma matriz de ferro[49, 54]. Ao contrário de outras técnicas, onde a espessura dessas duas regiões podem ser variadas somente dentro de um limite muito estreito, a nitretação por plasma oferece uma larga possibilidade de efetuar modificações controláveis nessas duas regiões.

A maioria das limitações desta técnica já possui boas soluções. As limitações podem ser resumidas em[5, 49]:

- Maior aquecimento em furos e concavidades da peça devido a maior densidade do plasma nestas regiões;
- Superaquecimento em partes da peça que possuem maior relação entre área superficial e volume;
- Abertura de arcos catódicos como resultado do aumento na densidade de corrente em furos e concavidades da peça;
- Dificuldade de penetração do plasma em pequenos furos.

2.3.1 Equipamento e Mecanismos de Nitretação

Um equipamento típico de nitretação por plasma está ilustrado na figura 2.9. Ele é constituído, basicamente, por um reator, um sistema de vácuo e uma fonte de tensão.

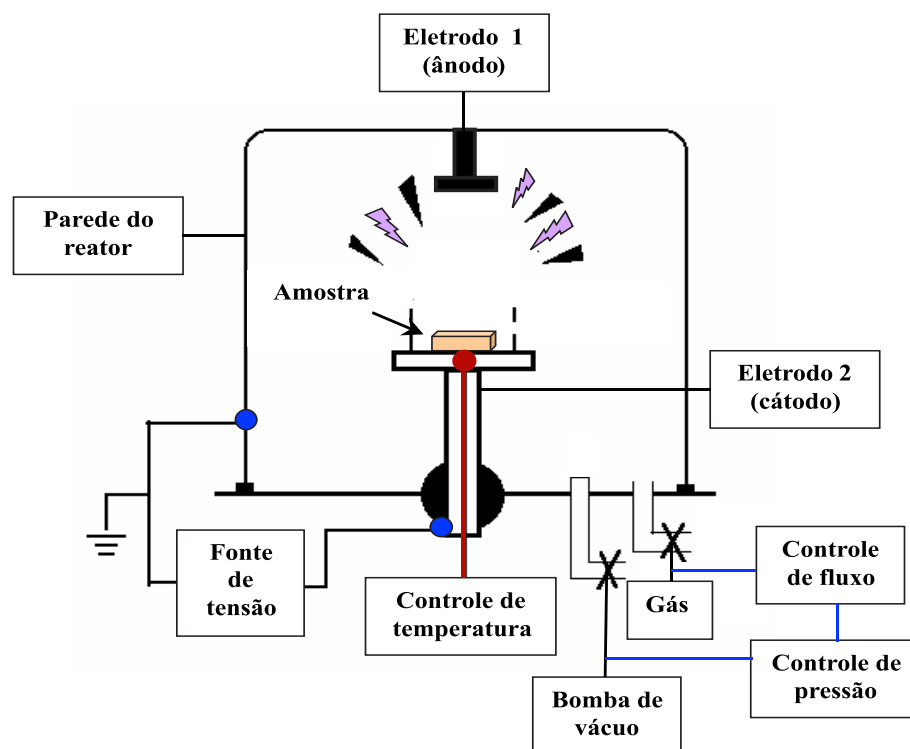


Figura 2.9: *Desenho esquemático das partes de um nitretador à plasma.*

O sistema de vácuo deve ser capaz de atingir em torno de 10^{-2} Pa de pressão e possuir válvulas para controlar a vazão dos gases introduzidos para o tratamento. A fonte de tensão possui uma saída c.c. com uma voltagem máxima de aproximadamente 1500V e uma corrente capaz de fornecer energia à peça para que ela seja aquecida a uma temperatura entre 300°C e 600°C. No reator estão dois eletrodos, onde o cátodo é também o porta-amostras. Ainda no reator, devem existir saídas para medidas de pressão, temperatura e outras variáveis desejadas para o melhor controle do processo. Deve haver ainda entradas para a atmosfera nitretante, bomba de vácuo e outros acessórios que sejam necessários à nitretação da amostra.

Inicialmente é feito vácuo no interior da câmara, onde a pressão deve atingir em torno de 10^{-2} Pa. O gás de trabalho é introduzido até que se atinja a pressão de trabalho, entre 130 Pa e 260 Pa. Aplica-se uma diferença de potencial entre as paredes do reator e o porta-amostras, onde a voltagem é elevada entre 400V e 1200V até que haja a abertura do plasma[5]. Para baixas pressões, a descarga possui um

brilho de cor rósea de pequena intensidade, que é característico do material a ser nitretado e da atmosfera nitretante. À medida que se aumenta a pressão, este brilho vai ficando mais intenso e localizado em torno do cátodo, até que se atinge a condição de descarga anormal, como é mostrado na figura 2.10.

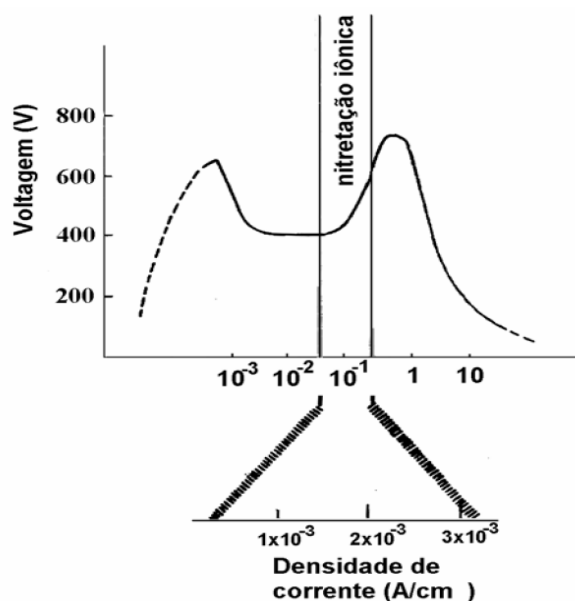


Figura 2.10: Representação da curva característica de $V \times I$, mostrando a condição de descarga anormal, onde ocorre a nitretação.

No regime de descarga anormal é possível controlar os parâmetros corrente e voltagem do plasma até que o cátodo atinja a temperatura desejada para a nitretação. Assim que a temperatura de trabalho é alcançada, conta-se o tempo de duração do processo. Por fim, a fonte é desligada para que o sistema resfrie naturalmente e na mesma atmosfera de tratamento.

São muitos os processos de interação entre as espécies que compõem a atmosfera nitretante e a superfície da amostra a ser nitretada. O modelo mais aceito para explicar esses processos foi proposto por Kölbel[54], e apresenta todas as possibilidades de ocorrência de efeitos, sem levar em consideração o tipo da espécie que interage com a amostra[5, 49]. Quando um íon do plasma é acelerado e atinge a superfície do material alvo, podem ocorrer os seguintes fenômenos:

- Reflexão do íon incidente e sua provável neutralização;
- Ejeção de elétrons secundários do material alvo;
- Penetração do íon do plasma na material alvo;
- Rearranjo na estrutura da amostra nitretada;
- Colisão em cadeia com os átomos do alvo.

Além de produzir um aquecimento localizado na amostra, e defeitos na rede cristalina do material, quando os íons do plasma atingem a amostra e arrancam seus átomos, estes interagem com as espécies do plasma formando compostos instáveis, tipo nitretos de ferro (FeN) no caso de aços[35, 49]. Esses nitretos depositados na superfície da amostra, instáveis para toda condição de tratamento, são recombinados para formar nitretos mais estáveis, dando origem à zona de difusão e a camada de compostos.

2.4 Hidrogenação Catódica de Aços Nitretados

Existem poucos trabalhos que investigam as propriedades mecânicas e micro-estruturais de aços inoxidáveis austeníticos nitretados submetidos posteriormente à hidrogenação catódica. Porém, os poucos resultados encontrados revelam uma maior eficiência da camada nitretada, seja por bombardeamento de íons ou por plasma, quando hidrogenada através de carregamento catódico. Para Miranda *et al.*[55], a difusibilidade do H é muitas ordens de grandeza menor para aços extra-baixo carbono, implantados ionicamente com N, em comparação com o aço não-implantado. Este resultado é devido à presença do N, que age como uma barreira bloqueadora para a saída do H. Deve ser feita a observação, que essa barreira é muito mais eficiente para bloquear a saída de hidrogênio do que para bloquear sua entrada. Como resultado da baixa difusibilidade, ocorre o aprisionamento do H nas camadas superficiais do material. Zakroczymski *et al.*[56], verificam uma redução na absorção do H em superfícies de aços 361Ti nitretados e pós-hidrogenados, devido ao impedimento da entrada do H e de seu transporte na camada nitretada. Para Gavriljuk *et al.*[57], após trabalhar com aços inoxidáveis austeníticos (Cr18Ni16Mn10) nitre-

tados e posteriormente hidrogenados catodicamente, o principal efeito do N nestes materiais é de suprimir a formação da fase martensítica ϵ , também responsável pela fragilização dos aços pelo hidrogênio. Wolarek e Zakroczymski[58] atribuem a baixa difusibilidade do H à camada composta de aços Armco nitretados à plasma em temperatura de 540°C, para uma atmosfera nitretante de 20% H_2 +80% N_2 %. A camada composta destes aços possui nitretos de cromo e ferro, e a baixa difusibilidade seria devida aos diferentes arranjos atômicos provocados pela formação dos nitretos de ferro de estruturas hexagonal e cúbica de face centrada, que impedem o fluxo de H no material.

Como pode ser observado, os poucos trabalhos que tratam de aços nitretados posteriormente submetidos à hidrogenação catódica contêm informações em relação ao transporte do H nas camadas nitretadas e às transformações de fases que ocorrem nestes materiais. Não tratam das propriedades mecânicas, que são de grande importância para a análise dos fenômenos envolvidos nestes processos.

Capítulo 3

Indentação Instrumentada

Para se determinar a dureza de um material são utilizadas técnicas que consistem na penetração de uma ponta de diamante ou aço com a aplicação de uma carga conhecida, medindo-se, em seguida, as dimensões da impressão deixada após a retirada da carga. Nas técnicas convencionais, são necessárias cargas suficientemente altas que deixem impressões cujas dimensões possam ser determinadas por um microscópio ótico comum. Para medir as propriedades mecânicas das regiões de superfícies modificadas com profundidades menores que $3\text{ }\mu\text{m}$, os testes convencionais muitas vezes não podem ser aplicados, pois as cargas utilizadas devem ser baixas, de forma que as dimensões das deformações não podem ser determinadas por meios óticos[59]. A aplicação de pequenas cargas se faz necessária pelo fato de uma superfície modificada por implantação iônica, por exemplo, apresentar uma espessura menor que $1\text{ }\mu\text{m}$ [34], sendo que as cargas utilizadas nos métodos convencionais atingem profundidades superiores. A técnica de indentação instrumentada é apropriada nesse caso, pois apresenta as características necessárias para a realização das medidas de dureza e módulo de elasticidade das amostras medindo a área de impressão por meios indiretos[60].

A técnica consiste na penetração de uma ponta de diamante, que pode ser esférica, cônica ou piramidal, controlando-se, simultaneamente, a carga aplicada, a profundidade de penetração e o tempo de carregamento[59]. Relacionando-se essas grandezas, a dureza e o módulo de elasticidade são determinados através do método proposto por Oliver e Pharr[7], que será discutido mais adiante. O penetrador mais usado é do tipo Berkovich, que possui a geometria de uma pirâmide regular de base triangular, onde cada lado faz um ângulo de $65,3^\circ$ com a normal à base.

3.1 Nanoindentador

O equipamento utilizado para a realização das medidas de propriedades mecânicas foi o *Nanoindenter XP*, fabricado pela MTS Systems, instalado no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas da UFPR. A figura 3.1 mostra um esquema ilustrativo do equipamento. Suas principais características são[60, 61]:

- Aplicação de cargas de 1 μN até 400 mN (40 g), com resolução de 100 nN;
- Taxa de carregamento podendo variar de 0,2 $\mu\text{N/s}$ até 400 mN/s;
- Profundidade de penetração medida de 1 nm até 30 μm , com resolução de 0,5 nm.

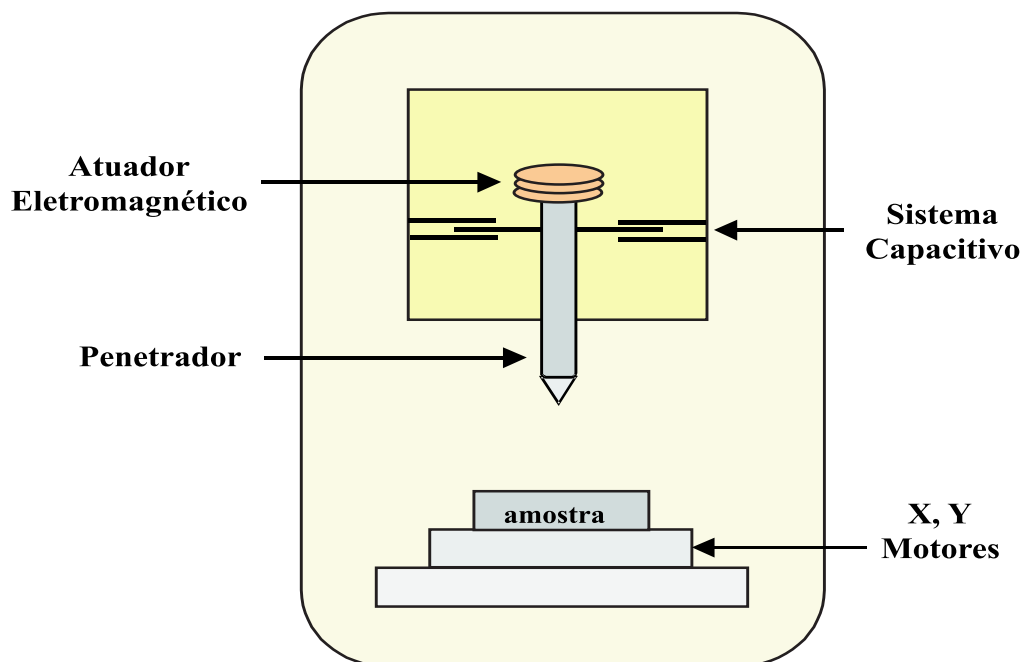


Figura 3.1: Representação esquemática das partes do nanoindentador.

3.2 Método de Oliver e Pharr

O método de Oliver e Pharr[7] foi desenvolvido para se obter propriedades mecânicas de materiais, como dureza e módulo de elasticidade. Este método leva em consideração a interação entre o penetrador e o material indentado através da

análise da curva de carregamento e descarregamento[62]. A figura 3.2 mostra a seção transversal de uma indentação, com o penetrador em contato com a amostra e após a retirada da carga, indentificando os parâmetros utilizados nesta análise.

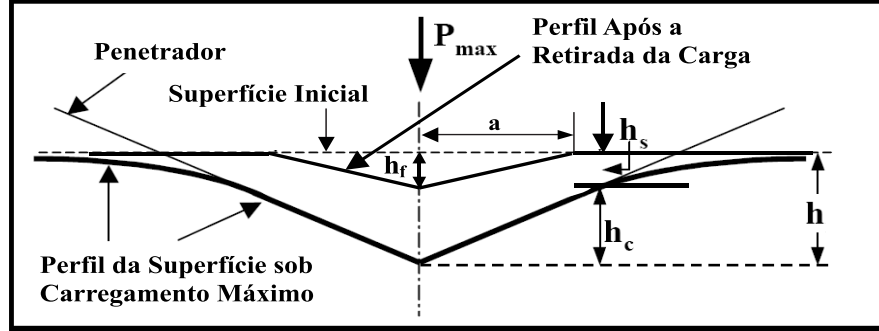


Figura 3.2: Perfil da superfície durante o carregamento máximo e após a retirada da carga, num teste de indentação instrumentada.

Em qualquer instante durante o carregamento, o deslocamento total do penetrador (h) é dado por:

$$h = h_c + h_s \quad (3.1)$$

onde h_c é a profundidade de contato e h_s é o deslocamento da superfície no perímetro de contato. Na carga máxima, a carga e o deslocamento são dados por P_{max} e h_{max} , respectivamente. Quando o penetrador está totalmente fora da amostra, ocorre recuperação elástica da mesma, obtendo-se a profundidade da impressão h_f .

Os parâmetros experimentais necessários para a determinação da dureza e do módulo de elasticidade são dados pela curva de carregamento e descarregamento em função da profundidade, mostrada na figura 3.3.

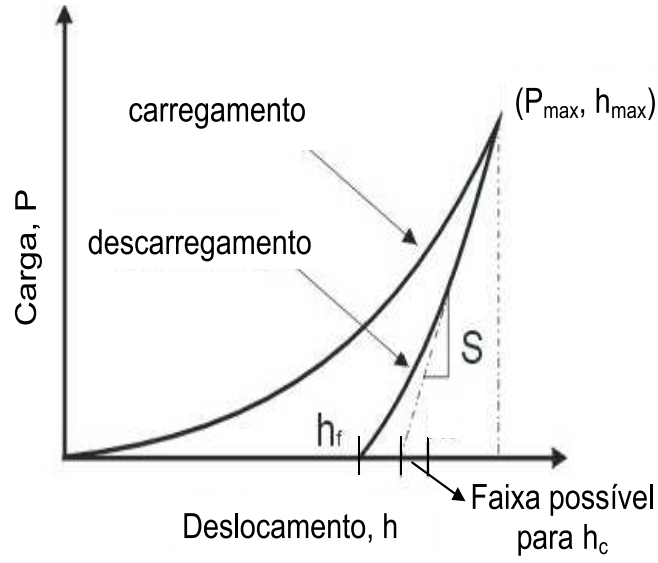


Figura 3.3: Curva de carregamento e descarregamento em função da profundidade.

A relação entre carga e deslocamento, durante um ciclo de descarregamento, para penetradores de geometria simples, pode ser dada por:

$$P = \alpha(h_c)^m \quad (3.2)$$

onde α e m são constantes que dependem do material.

As deformações sofridas pelo penetrador durante o contato deste com a amostra, são consideradas pela definição do módulo de elasticidade reduzido E_r , segundo a expressão:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (3.3)$$

onde E e ν são respectivamente, o módulo de elasticidade e a razão de Poisson da amostra e E_i e ν_i os mesmos parâmetros para o penetrador.

Logo abaixo do ponto de carga máxima da curva de descarregamento em função da profundidade calcula-se a rigidez (“stiffness”), dada pela derivada da curva neste ponto, ou seja:

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (3.4)$$

onde foi demonstrado que[63]:

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (3.5)$$

sendo que A é a área de contato projetada para a carga máxima. Esta área, admitindo-se que o penetrador não sofre deformação, é descrita através da relação:

$$A = F(h_c) \quad (3.6)$$

onde $F(h_c)$ é uma função obtida durante a calibração da ponta. Para o penetrador Berkovich,

$$A = 24,5h_c^2 + c_1h_c + c_2h_c^{\frac{1}{2}} + \dots + c_8h_c^{\frac{1}{128}} \quad (3.7)$$

onde o primeiro termo descreve um penetrador Berkovich ideal. Os demais termos, descrevem desvios da geometria Berkovich devido ao desgaste da ponta[7]. A profundidade de contato h_c é dada por:

$$h_c = h_{max} - h_s \quad (3.8)$$

O deslocamento da superfície no perímetro de contato h_s , depende da geometria do penetrador e é escrito como:

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (3.9)$$

onde ε tem valores iguais a 1,0 para pontas planas, 0,75 para parabolóides de revolução, 0,72 e para cônicas. No caso do indentador tipo Berkovich, $\varepsilon=0,75$. Dos valores de P_{max} , h_{max} e S , calculam-se o módulo de elasticidade a partir da combinação das equações (3.5) e (3.9). A determinação da dureza faz uso dos mesmos dados. Neste tipo de ensaio define-se dureza (\mathbb{H}) como a pressão média que o material suporta sob a carga máxima e é dada por:

$$\mathbb{H} = \frac{P_{max}}{A} \quad (3.10)$$

onde A corresponde a área de contato projetada para carga máxima obtida a partir da determinação da profundidade de contato h_c , dada pela equação 3.8.

Evidentemente tal definição difere das definições normais de dureza que estão ligadas às áreas de impressão residual deixadas pela penetração da ponta. Análises tem sido feitas a respeito da correlação entre essas definições e vários artigos tem sido publicados a esse respeito. Os valores de dureza obtidos por indentação instrumentada e por ensaios tradicionais tem pequenas variações e podem ser considerados semelhantes em termos práticos. Evidentemente com este tipo de medida pode-se obter um número maior de informações do que nos ensaios tradicionais. Além do mais, medidas das dimensões das impressões também podem ser realizadas se as dimensões das impressões forem relativamente grandes, podendo haver uma comparação direta.

Capítulo 4

Métodos Experimentais

Este capítulo aborda os detalhes dos processos experimentais envolvidos na preparação das amostras, abrangendo o tratamento térmico, técnicas de polimento, os processos de nitretação e hidrogenação catódica. As técnicas de difratometria de raio-X, indentação instrumentada e microscopia eletrônica, também são descritas.

4.1 Material Utilizado

O material utilizado neste trabalho foi o aço inoxidável austenítico do tipo ABNT 304, de fabricação nacional, sob forma de pequenos blocos de dimensão 20,0mm×20,0mm e espessura de 2,0mm. A porcentagem em peso, está mostrada na tabela 4.1. A análise deste material foi realizada através de espectrometria de fluorescência de raio-X por energia dispersa.

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Fe
% peso	0,047	0,48	1,37	0,029	0,005	16,04	8,63	0,09	73,309

Tabela 4.1: *Composição química do aço inoxidável austenítico ABNT 304.*

Segundo a tabela 4.1, o teor de cromo do material utilizado é menor que o estabelecido pelas normas ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), que estabelecem um teor de cromo entre 18,0 e 20,0 (% peso). Mesmo com o baixo teor de Cr, este aço não perde seu caracter austenítico e, levando em conta o teor dos

demais elementos da liga, pode ser considerado como um aço ABNT 304. O menor teor de Cr pode levar a uma pequena redução da resistência à corrosão.

4.2 Preparação das Amostras

As amostras de aço foram separadas em dois grupos: *grupo I* e *grupo II*. Isto ocorreu devido a utilização do implantador de íons ter ocorrido antes de se obter os melhores parâmetros de tratamento térmico e polimento. Para cada grupo de amostras foram utilizados diferentes parâmetros para tratamento térmico, técnica de polimento e hidrogenação catódica, como será mostrado a seguir.

4.2.1 Tratamento Térmico e Polimento

- *Grupo I*: As amostras de aço deste grupo foram polidas mecanicamente na seguinte seqüência:

- Polimento com lixas de granulometrias: 220, 360, 400, 600, 800, 1000 e 1200;
- Polimento com suspensão de diamante de granulometrias: 6 μm , 3 μm , 1 μm e $\frac{1}{4}\mu\text{m}$;
- Por fim, as amostras foram limpas em ultra-som por cerca de 15 minutos em solução de acetona.

Após o polimento elas foram submetidas a um tratamento térmico em 400°C por 2 horas em vácuo da ordem de 10^{-2}Pa e, em seguida, resfriadas lentamente. O objetivo deste tratamento térmico foi procurar aliviar as tensões superficiais induzidas pelo polimento mecânico, sem mudança na microestrutura do material, que pode ocorrer para temperaturas mais elevadas.

- *Grupo II*: As amostras deste grupo foram submetidas a um tratamento térmico em 1063°C por 30 minutos e resfriadas rapidamente em água à temperatura ambiente, com o objetivo de dissolver os carbonetos de cromo presentes na matriz. Este processo é chamado de solubilização e consiste no aquecimento do material a uma determinada temperatura, para que haja dissolução de um ou mais constituintes, seguido de resfriamento rápido, para mantê-los em solução[64]. Os parâmetros utilizados para a solubilização do aço ABNT 304, segue o padrão estipulado pela

norma ABNT NBR 8653 - Tratamentos Térmicos e Termoquímicos de Ligas Fe-Cr. Na maioria dos aços inoxidáveis austeníticos, o tratamento de solubilização tem o objetivo de dissolver o precipitado Cr_{23}C_6 (carboneto de cromo) existente na matriz. Porém, muitas vezes esse tratamento pode ser confundido com um simples tratamento de recozimento (*annealing*), visando homogeneização microestrutural[1].

Após o tratamento térmico as amostras foram colocadas em solução contendo 95% de peróxido de hidrogênio e 5% de ácido fluorídrico por 30 minutos. Esse processo, chamado de “decapagem”, tem o objetivo de retirar a camada de óxido formada durante o tratamento térmico. Após esse processo as amostras foram polidas na seguinte sequência:

- Polimento mecânico com lixas de granulometrias: 220, 360, 400, 600, 800, 1000 e 1200;
- Polimento eletrolítico em solução contendo 64 ml de ácido acético glacial e 16 ml de ácido perclórico por 2 minutos. A montagem do sistema para a realização do polimento eletrolítico está ilustrado na figura 4.1.

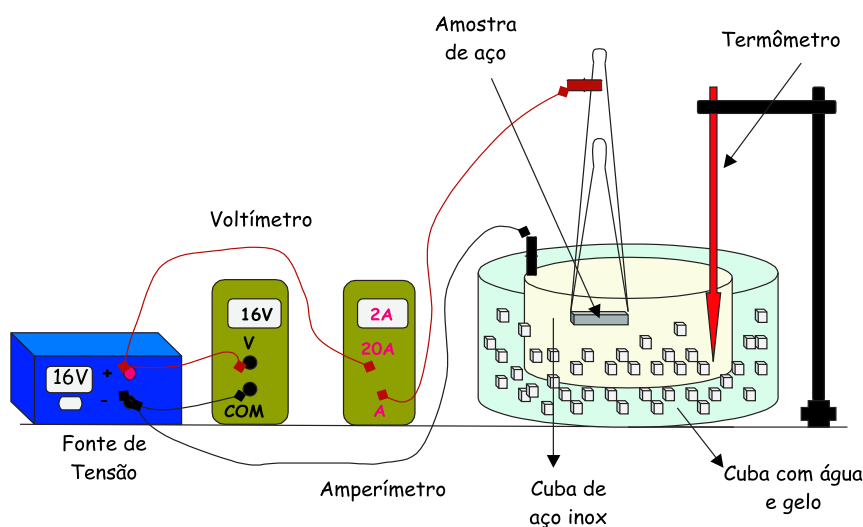


Figura 4.1: Esquema representativo do sistema para polimento eletrolítico.

O sistema consiste numa cuba de aço inox que funciona como cátodo, sendo a amostra a ser polida o ânodo. A solução é colocada na cuba de aço que, por sua vez, deve estar imersa numa segunda cuba contendo água e gelo. A temperatura

da solução deve ser monitorada para que não ultrapasse 15°C, uma vez que o ácido perclórico possui caráter explosivo acima de 35°C. A fonte de tensão é ligada a um voltímetro para monitorar o potencial ajustado em 16V, e um amperímetro calibrado para uma corrente de 2A. Assim que a amostra é imersa na solução, liga-se a fonte e contam-se 2 minutos até o fim do processo. Vários testes experimentais foram realizados até se obterem os parâmetros utilizados no polimento eletrolítico, para remoção de aproximadamente 3 μm da camada superficial para uma área de 400 mm^2 . As amostras são limpas com água destilada para a remoção total da solução. Por fim, as amostras são limpas em ultra-som por 15 minutos em acetona.

O objetivo do polimento eletrolítico foi remover a camada de material encruado pelo polimento mecânico. Durante este processo, uma camada de aproximadamente 3 μm é removida da superfície do material. Esta espessura equivale à região onde tensões são induzidas pelo polimento mecânico, o que pode causar um endurecimento da superfície. Isto explica o motivo da dureza superficial ser menor para amostras eletropolidas, comparadas com os valores de dureza superficial de amostras polidas mecanicamente, como será discutido posteriormente.

4.2.2 Implantação Iônica

Para a implantação de nitrogênio por bombardeamento de feixe de íons foram utilizadas somente as amostras do *grupo I*. As implantações foram realizadas no implantador de íons HVEE-500keV (High Voltage Europe Engeneering) do Laboratório de Implantação, do Instituto de Física da UFRGS. Para a implantação do nitrogênio N^+ foi utilizada uma distribuição em forma de patamar, que consiste na sobreposição parcial de íons implantados com três energias de modo a se obter um patamar de concentração constante até uma profundidade desejada. O objetivo de se trabalhar com esta distribuição é formar uma região de precipitados mais homogênea frente à matriz[4]. A corrente utilizada na implantação de N^+ foi de 3,0 mA/cm^2 , com vácuo da ordem de $5,0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ e temperatura das amostras durante o processo da ordem de 50°C. As energias utilizadas para a implantação foram de 230keV, 80keV e 30keV com fluências (ϕ) da ordem de $1,8 \times 10^{16} \text{N}^+/\text{cm}^2$, $7,0 \times 10^{15} \text{N}^+/\text{cm}^2$ e $2,6 \times 10^{15} \text{N}^+/\text{cm}^2$, respectivamente, de modo a se obter um patamar de concentração constante na profundidade de aproximadamente 300 nm.

A distribuição de íons é calculada pela equação (2.5) obtendo-se como resultado o patamar mostrado na figura 4.2. A tabela 4.2 apresenta os parâmetros de implantação de N^+ segundo o programa “SRIM”, discutido no capítulo 2.

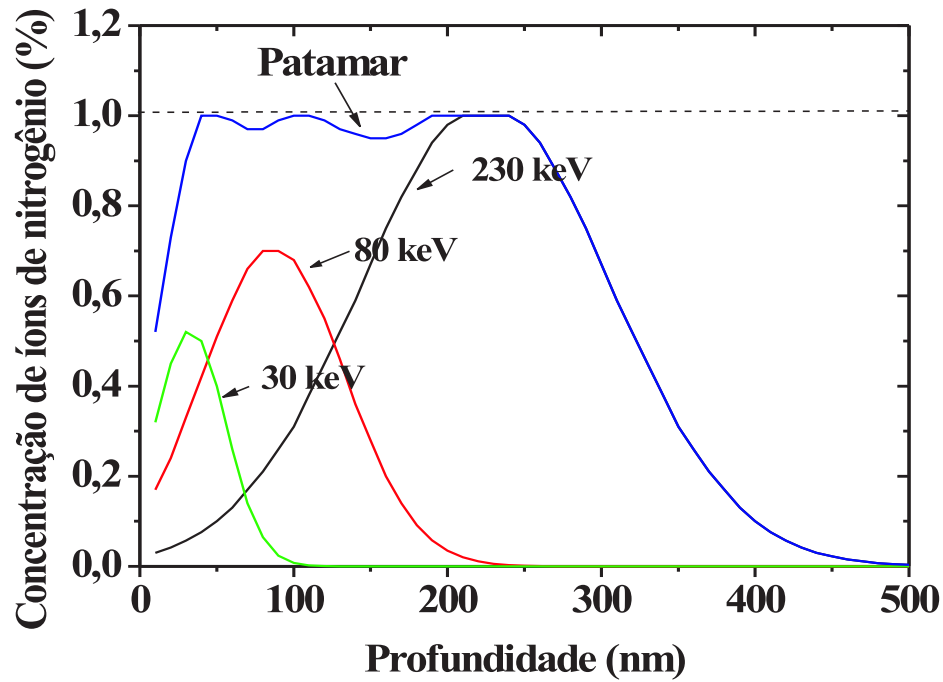


Figura 4.2: Distribuição em patamar para o nitrogênio segundo as energias utilizadas.

Energia (keV)	ϕ (íons/cm ²)	R_p (nm)	ΔR_p (nm)
30	$2,6 \times 10^{15}$	34,1	17,6
80	$7,0 \times 10^{15}$	88,8	38,0
230	$1,8 \times 10^{16}$	232,9	76,0

Tabela 4.2: Valores de R_p e ΔR_p obtidos pelo programa SRIM para as amostras de aço ABNT 304 do grupo I e as fluências utilizadas para cada energia de implantação.

4.2.3 Nitretação à Plasma

Para a nitretação à plasma, foram utilizadas somente as amostras do *grupo II*. A nitretação foi realizada pelo Grupo de Física dos Materiais da UEPG. A técnica de nitretação está descrita no capítulo 2.

Antes de se iniciar o processo de nitretação, as amostras foram submetidas a “*sputtering*”, que consiste no bombardeamento das amostras por hidrogênio (H_2) ou argônio (Ar), durante 2 horas. O vácuo e a temperatura dentro da câmara durante este processo são da ordem de 10^{-2} Pa e 100°C , respectivamente. O objetivo principal do “*sputtering*” é remover a camada de óxido da superfície do material. Após este processo, é feito novamente vácuo na câmara e então introduzido o gás de trabalho.

A atmosfera nitretante utilizada seguiu a proporção de $60\%N_2 + 40\%H_2$, com temperaturas de nitretação de 400°C , 450°C e 500°C durante 4 horas. Para as amostras nitretadas em temperatura de 600°C , nas mesmas condições, optou-se pelo “*sputtering*” com argônio. A pressão na câmara variou em função da temperatura, onde os valores de tensão e corrente foram combinados a fim de se obter a temperatura de nitretação desejada. A tabela 4.3 apresenta todos os parâmetros de nitretação para cada temperatura.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	<i>Sputtering</i>	Pressão (Pa)	Tensão (V)	Corrente (mA)
400	Hidrogênio	$4,85 \times 10^2$	447	210
450	Hidrogênio	$8,60 \times 10^2$	423	266
500	Hidrogênio	$1,12 \times 10^3$	542	267
600	Argônio	$4,80 \times 10^2$	611	293

Tabela 4.3: *Parâmetros utilizados na nitretação das amostras de aço ABNT 304 do grupo II, para atmosfera nitretante de $60\%N_2 + 40\%H_2$ durante 4 horas.*

4.2.4 Hidrogenação Catódica

A hidrogenação catódica foi realizada numa cuba de acrílico, utilizando uma solução preparada em duas etapas:

- Solução de trióxido de arsênico: consistiu em diluir 1g de As_2O_3 em 1L de água destilada na temperatura de 80°C.
- Solução de hidrogenação: esta solução foi preparada misturando 100 ml da solução de arsênico junto de 1M de H_2SO_4 /1L, representando o equivalente a 27 ml de ácido sulfúrico com adição de 873 ml de água destilada, até completar 1 litro de solução.

A adição do trióxido de arsênico tem por objetivo evitar a recombinação do hidrogênio H em H_2 , diminuindo a perda do mesmo para a atmosfera durante a aplicação da tensão. Foram utilizados dois períodos para realização da hidrogenação catódica: 12 horas para as amostras do *grupo I* e 4 horas para as amostras do *grupo II*. Os tempos de hidrogenação foram escolhidos de forma que a maior quantidade de trincas fossem nucleadas na superfície do aço, durante a degaseificação. O material polido mecanicamente apresentou menor quantidade de trincas quando hidrogenado por 4 horas. O mesmo comportamento não foi observado para amostras polidas eletroliticamente que apresentaram grande quantidade de trincas nucleadas na superfície do material, o que foi suficiente para a escolha dos parâmetros de hidrogenação.

Utilizou-se como contra-eletrodo uma placa de platina de $(15,0 \times 15,0) \text{ mm}^2$, densidade de corrente de 1000 A/m^2 e temperatura da solução durante o processo entre 20°C e 25°C. A cuba de hidrogenação é colocada sobre uma placa agitadora para evitar a recombinação gasosa do H na superfície da amostra.

A figura 4.3 mostra um esquema representativo da célula utilizada para a realização do processo de hidrogenação catódica.

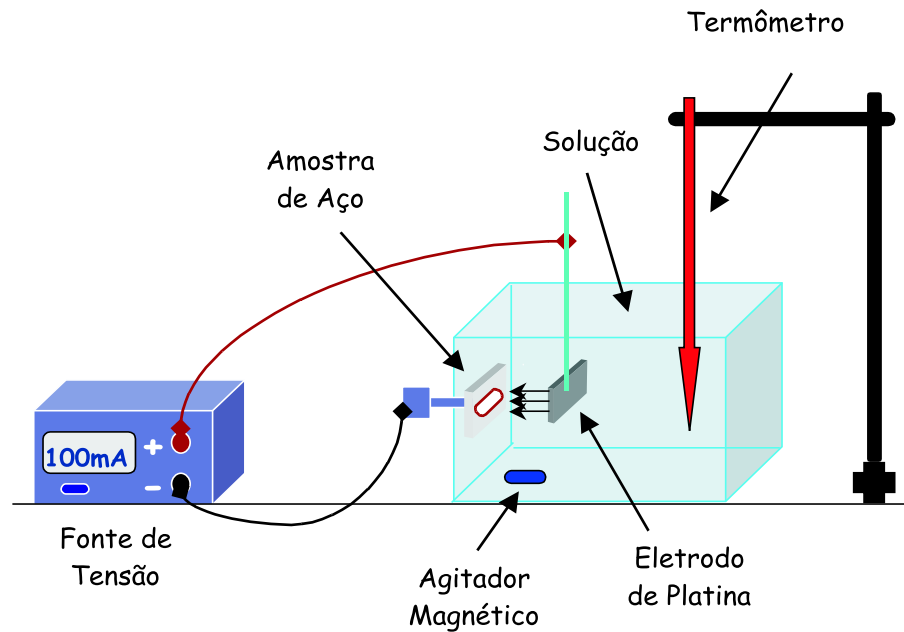


Figura 4.3: *Montagem do sistema para realização da hidrogenação catódica.*

Após a interrupção da hidrogenação as amostras ficaram à temperatura ambiente para desgaseificação. Este processo tem início assim que a fonte de tensão é desligada, permitindo a saída do hidrogênio introduzido no material. As medidas experimentais foram realizadas após um período de desgaseificação de 4 dias, até que a cinética do processo fosse concluída. Segundo Godoi *et al.*[33], após 4 dias de desgaseificação não são observadas diferenças nos valores de dureza e na microestrutura de aços austeníticos hidrogenados por carregamento catódico.

Para uma melhor visualização, todos os parâmetros utilizados na preparação das amostras estão apresentados na tabela 4.4 para as amostras do *grupo I* e do *grupo II*.

Parâmetros utilizados	<i>Grupo I</i>	<i>Grupo II</i>
Tratamento Térmico	400°C por 2 horas após o polimento	1063°C por 1/2 hora antes do polimento
Polimento	mecânico até suspensão 1/4 μ m	mecânico até lixa 1200 + eletrolítico
Introdução de N ₂	bombardamento de feixe de íons	nitretação à plasma por descarga luminosa
Tempo de Hidrogenação	12 horas	4 horas

Tabela 4.4: *Parâmetros utilizados na preparação das amostras de aço ABNT 304 dos grupos I e II, desde o tratamento térmico até o tempo de hidrogenação.*

4.3 Difractometria de Raio-X

A difratometria de raio-X foi utilizada para verificar as fases formadas pelos processos de nitretação e hidrogenação. Fases de nitretos de ferro e cromo são formados pelos processos de implantação iônica e nitretação à plasma e, fases martensíticas são formadas através do processo de hidrogenação.

A técnica de difratometria faz uso de fótons de raio-X, com comprimento de onda conhecido, para identificar planos cristalinos de determinados materiais[65]. Quando um feixe de raio-X atinge os átomos de um material, seus elétrons são acelerados e passam a reemitir radiação com o mesmo comprimento de onda, porém em todas as direções. Considerando somente o espalhamento elástico onde, a energia do raio-X incidente é igual ao do raio-X espalhado, os feixes difratados formam-se quando os espalhamentos provenientes de planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva[66], conforme mostrado na figura 4.4.

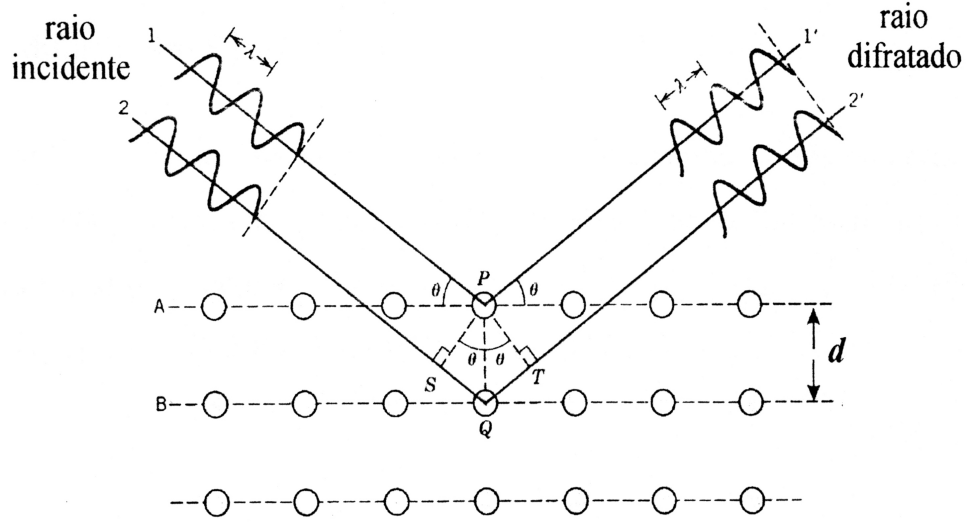


Figura 4.4: Esquema da difração de raios-X espalhados pelos átomos de um plano cristalino.

Na figura 4.4 os raios 1 e 2 interagem com os átomos de um material cristalino, posicionados nos planos paralelos **A** e **B**. Os planos possuem os mesmos índices de Múeller e estão separados por uma distância d . Para haver interferência construtiva, a diferença de caminho entre os dois raios deve ser igual a um número inteiro n de comprimentos de onda λ [67]:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (4.1)$$

A equação 4.1 é a Lei de Bragg, e implica que os raios interferirão construtivamente apenas para certos valores de θ [66, 67].

Para a obtenção dos difratogramas utilizou-se o difratômetro de raios-X Rigaku do Laboratório de Óptica de Raio-X e Instrumentação do Departamento de Física da UFPR. Utilizou-se um tubo de Co ($\lambda = 1,790\text{\AA}$) na geometria Bragg-Bretano ($\theta - 2\theta$) com um monocromador na saída do feixe. Foram feitas varreduras de $2\theta_{\text{inicial}} = 30^\circ$ até $2\theta_{\text{final}} = 121^\circ$, com velocidade de varredura do feixe de 1° por minuto.

4.4 Indentação Instrumentada

Os ensaios de indentação instrumentada foram realizados utilizando um Nanoindenter XP da MTS, descrito no capítulo 3. Para estes ensaios foram utilizados 12 ciclos de carregamento e descarregamento variando-se a carga de 0,20 mN até 400 mN (carga máxima), como mostra a figura 4.5.

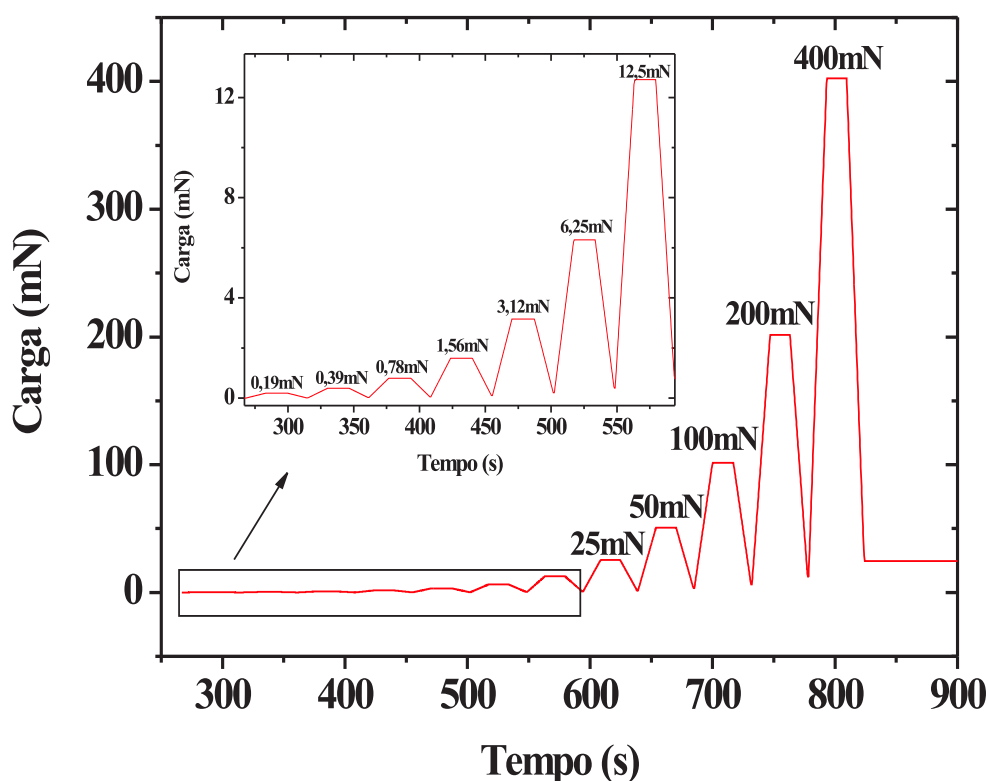


Figura 4.5: Curva de carregamento e descarregamento com 12 ciclos, mostrando as cargas mínima (0,20 mN) e máxima (400 mN) usadas nos ensaios de indentação instrumentada.

O tempo de carregamento e descarregamento de cada carga foi de 15 segundos, isto é, a carga foi mantida por 10 segundos e então aliviada até 90% de seu valor inicial. Em cada amostra foram feitas 16 indentações, distribuídas numa matriz 4×4 , para se obter uma melhor estatística dos resultados. As indentações foram separadas

entre si pela distância de $100\ \mu\text{m}$. O penetrador utilizado foi a ponta de diamante do tipo Berkovich. A figura 4.6 mostra uma matriz de penetrações feita numa amostra de aço inoxidável austenítico ABNT 304, hidrogenada catodicamente por 14 horas.

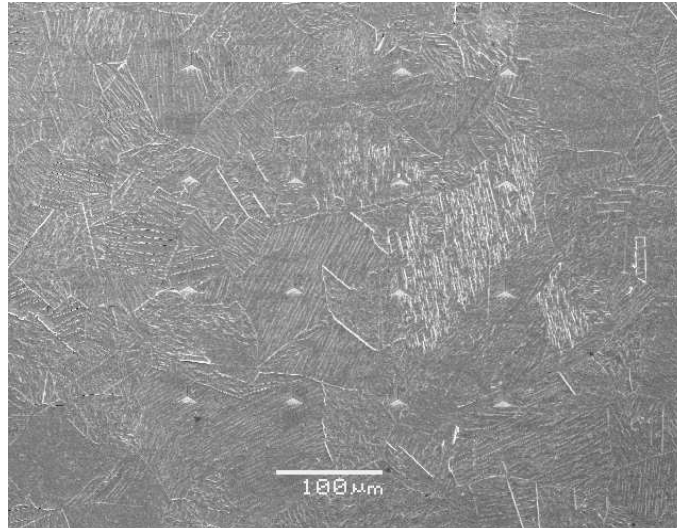


Figura 4.6: *Imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando uma matriz 4×4 , com separação de $100\ \mu\text{m}$ entre cada indentação.*

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a análise da região de cada amostra, foram utilizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura. As vantagens desta ferramenta são, entre outras[68]:

- Faixa de amplia o de 10 a 80.000 vezes;
- Alta resolu o (de 3 a 5 nm) - permite detalhes de alto contraste;
- Profundidade de campo e de foco - permite a observa o de superfícies rugosas ou irregulares;
- Permite formar imagem com outros sinais além dos elétrons secundários, os elétrons retroespalhados, que geram um melhor contraste de determinadas regiões da amostra.

As imagens de MEV foram realizadas no Laboratório de Microscopia da UFPR.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

São apresentados os resultados de difratometria de raio-X, as medidas de dureza e módulo de elasticidade e, por fim, o comportamento da dureza relacionado com as diferentes regiões indentadas de uma mesma amostra, afetadas pela formação de trincas e bolhas na superfície devido aos processos utilizados. Esta etapa será feita através da análise das imagens de microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica. Primeiramente serão analisados os resultados obtidos para as amostras implantadas ionicamente, seguidos das amostras nitretadas à plasma antes e após a hidrogenação catódica.

5.1 Implantação Iônica

5.1.1 Difratometria de Raio-X

A difratometria de raio-X foi utilizada com o objetivo de identificar as fases formadas durante os processos de polimento, implantação iônica e hidrogenação. Foram obtidos difratogramas para as amostras não-hidrogenadas e para as amostras hidrogenadas por 12 horas após desgaseificação de 4 dias. A identificação dos picos encontrados foi feita com o auxílio de um banco de dados contendo os difratogramas de vários compostos e através da comparação com resultados citados na literatura[2, 3, 34, 38, 39].

A figura 5.1 mostra o difratograma das amostras do *grupo I*, implantadas ionicamente com concentrações de 1%, 3%, 9% e 27% atm.N. Os resultados são comparados com a amostra do aço não-implantado, denominada 0%.

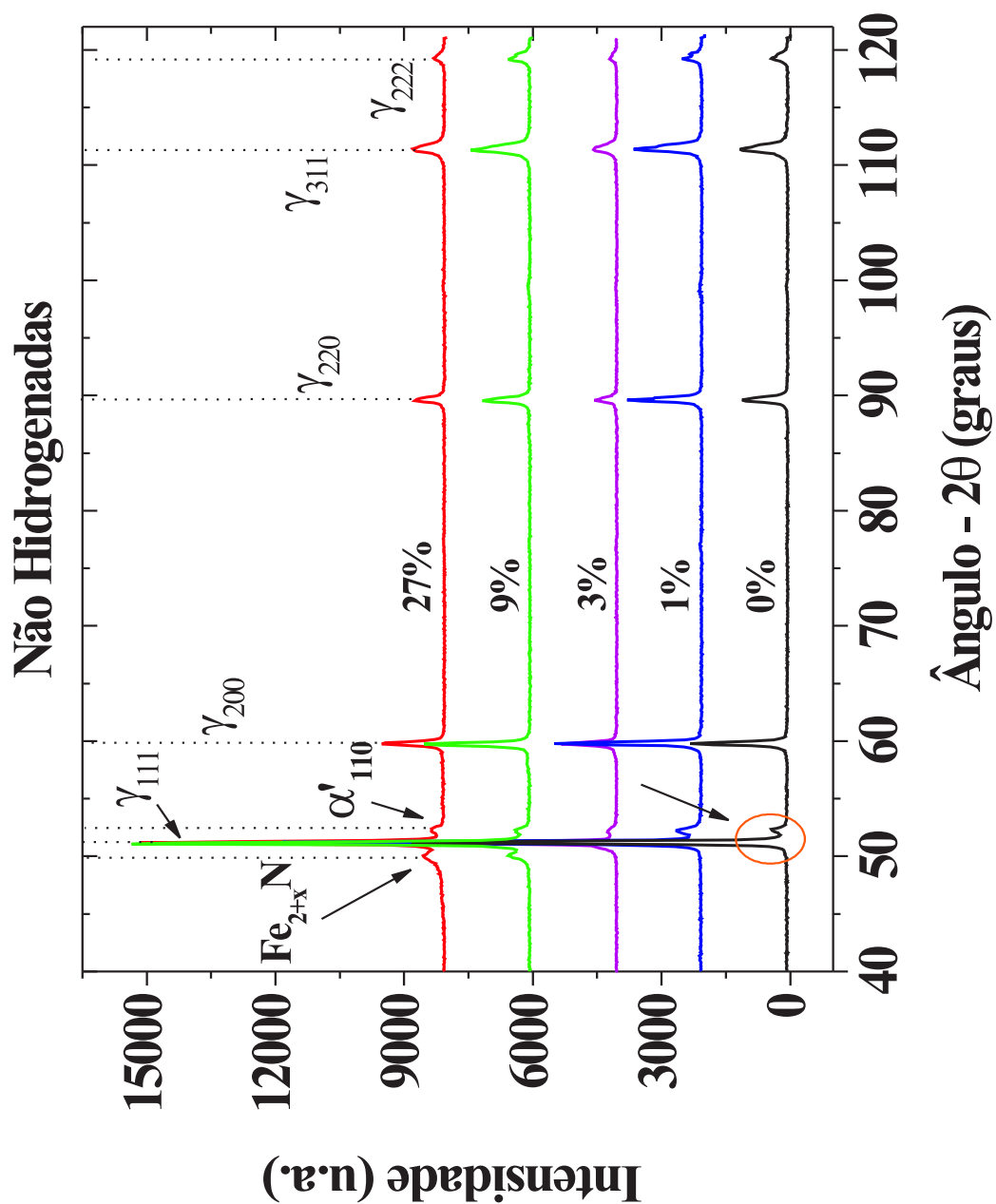


Figura 5.1: Fases presentes no aço ABNT 304 não-implantado, e implantado nas concentrações de 1%, 3%, 9% e 27% atm.N, antes da hidrogenação.

Dos difratogramas de raio-X apresentados na figura 5.1, é possível observar a fase austenítica γ com seus respectivos planos, presentes em todas as amostras, onde o pico principal da austenita (γ_{111}), está localizado em 2θ igual a $51,23^\circ$. A presença da fase martensítica α' , com orientação 110 (α'_{110}), em torno de $52,33^\circ$ também é observada. A formação de fases martensíticas é bastante explorada na literatura. Alguns autores atribuem sua formação ao processo de implantação[34]. Johnson *et al.*[69], estudando aços inoxidáveis implantados com íons de fósforo com fluência de $10^{17} P/cm^2$ a baixa temperatura, notaram uma pequena transformação de fase da estrutura *cfc* para *hcp* e *ccc*, respectivamente. Essa transformação foi considerada do tipo martensítica, devido às altas tensões induzidas pela presença do P na camada implantada. Amostras de aço tipo AISI 304, quando implantadas com íons de xenônio com energia de 300 keV, apresentam em seu difratograma o pico de martensita α'_{110} , situado próximo (e à direita) do pico da austenita γ_{111} [34]. Contudo, a formação de martensita em aços inoxidáveis à partir da implantação iônica de nitrogênio, encontra muitas contradições na literatura[41, 70, 71], uma vez que diferentes tratamentos realizados antes da implantação podem estar relacionados com sua formação, como o polimento mecânico desses aços, que sempre gera quantidades de martensita induzida por deformação a frio[34]. Da figura 5.1 pode-se observar que o pico de martensita α'_{110} está presente em todas as amostras, inclusive na amostra de aço não-implantado, o que descarta a possibilidade de sua formação somente através do processo de implantação. Logo, sua formação é atribuída ao processo de polimento mecânico, onde a martensita α' é induzida por deformação a frio[17, 21, 22].

Para uma melhor visualização das fases formadas, é feita uma sobreposição de todos os difratogramas, como mostra a figura 5.2, que apresenta a região entre os ângulos $48,0^\circ$ e $56,0^\circ$, já mostrados na figura 5.1.

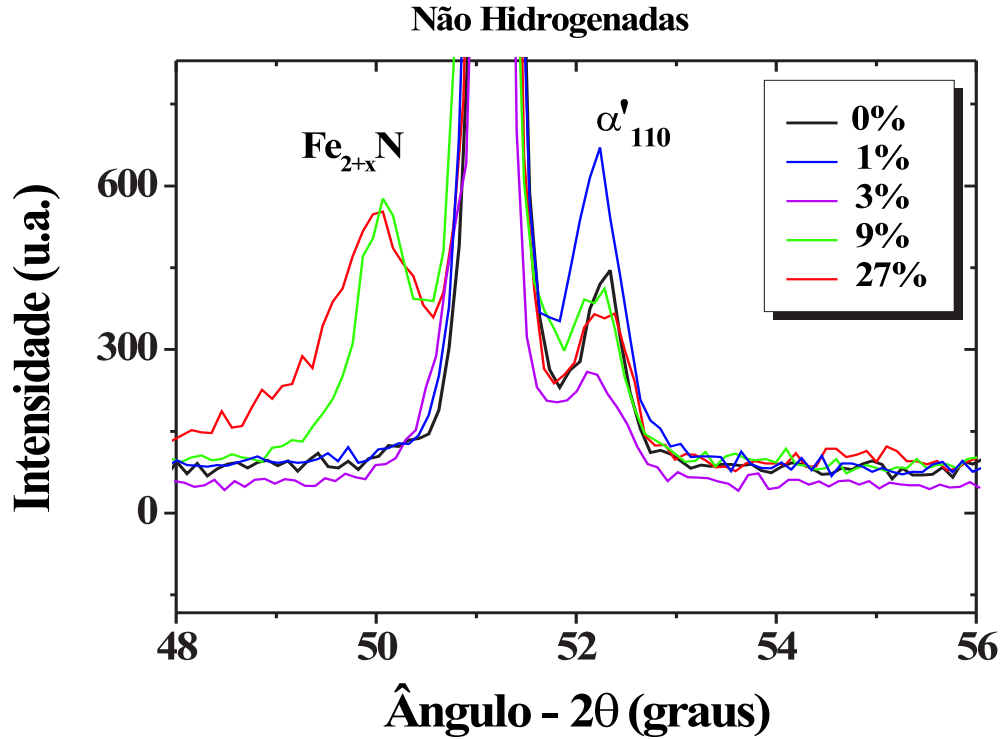


Figura 5.2: Sobreposição dos difratogramas obtidos na figura 5.1, destacando as fases formadas entre os ângulos $48,0^\circ$ e $56,0^\circ$.

A figura 5.2 mostra a presença do nitreto de ferro $Fe_{2+x}N$ ($0 < x < 1$) situado em $50,06^\circ$. A identificação deste pico como sendo $Fe_{2+x}N$ ($0 < x < 1$), está de acordo com resultados encontrados na literatura[34, 38, 39]. Chang *et al.*[38] mostram que a baixas temperaturas a implantação iônica de nitrogênio induz a formação de uma fase ϵ - $(Fe, Cr, Ni)_{2+x}N$, de estrutura hexagonal, com predominante formação de nitreto de ferro por ser o elemento principal da liga ($\sim 80\%$). De acordo com a figura 5.2, a formação deste nitreto só ocorreu para as amostras implantadas nas concentrações de 9% e 27% atm.N, o que indica a existência de uma concentração mínima necessária para sua formação, para que possa ser detectada.

Os difratogramas obtidos para as amostras submetidas à hidrogenação catódica por 12 horas e desgaseificadas por 4 dias estão apresentados na figura 5.3.

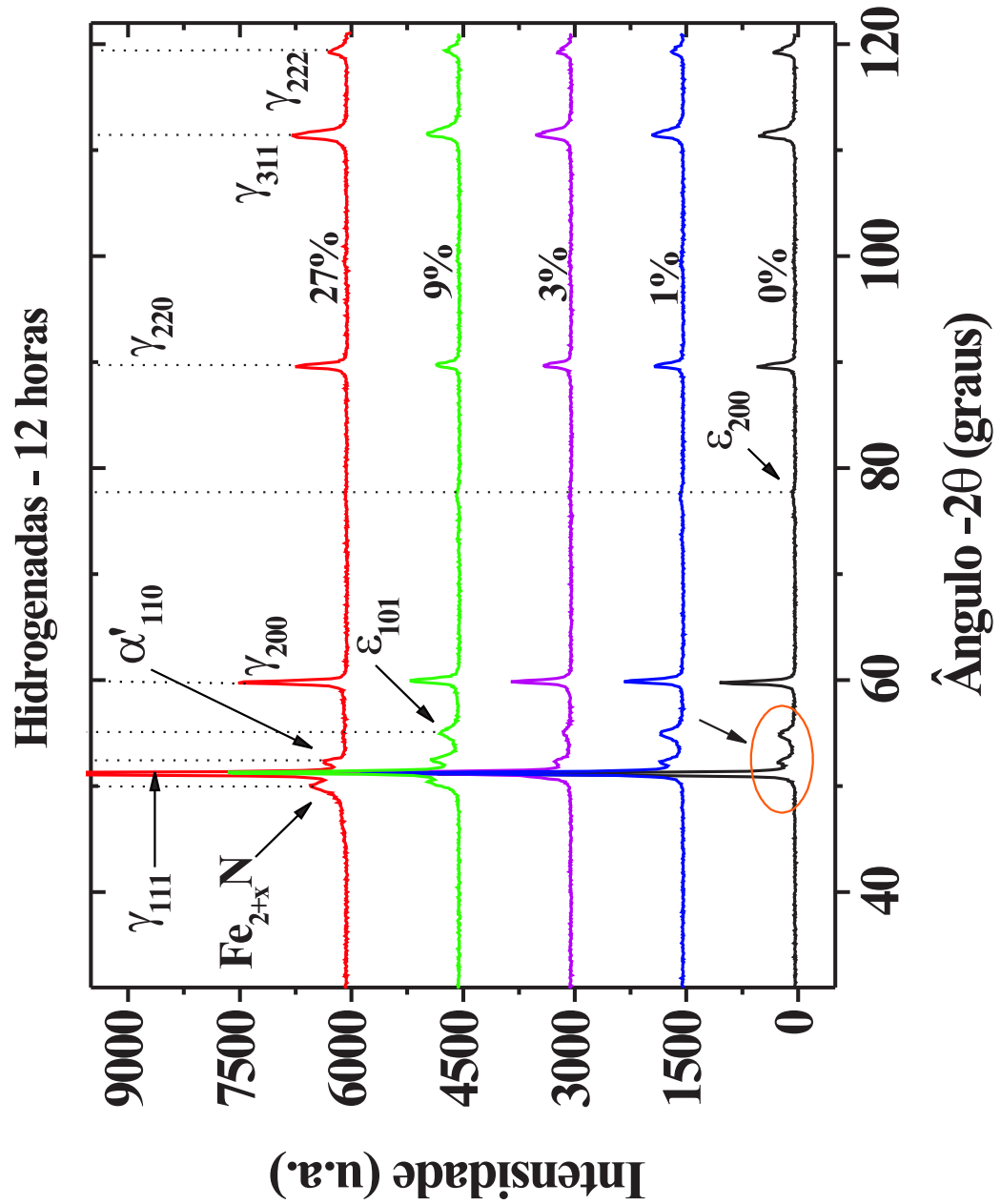


Figura 5.3: Fases presentes no aço ABNT 304 não-implantado, e implantado nas concentrações de 1%, 3%, 9% e 27% atm.N, após hidrogenação de 12 horas.

Estes difratogramas apresentam todos os picos existentes para as amostras não-hidrogenadas, mostrados na figura 5.1, localizados nos mesmos ângulos. Além desta observação, para as amostras implantadas nas concentrações de 0%, 1%, 3% e 9% atm.N, é identificada uma nova fase martensítica ε , com orientação 101 (ε_{101}), situada em $54,99^\circ$. A nucleação desta fase ocorre durante o carregamento catódico, quando a entrada do hidrogênio provoca o surgimento de tensões compressivas na superfície do material[72]. Na tentativa de relaxar essas tensões a austenita se deforma dando origem à martensita ε [2, 3]. Uma pequena nucleação da fase martensítica com diferente orientação também é observada apenas na amostra não-implantada, identificada como ε_{200} , situada em $77,79^\circ$ e com intensidade muito pequena.

Novamente é feita uma sobreposição de todos os difratogramas para uma melhor visualização. A região indicada na figura 5.3 é mostrada na figura 5.4, entre os ângulos $47,0^\circ$ e $57,0^\circ$.

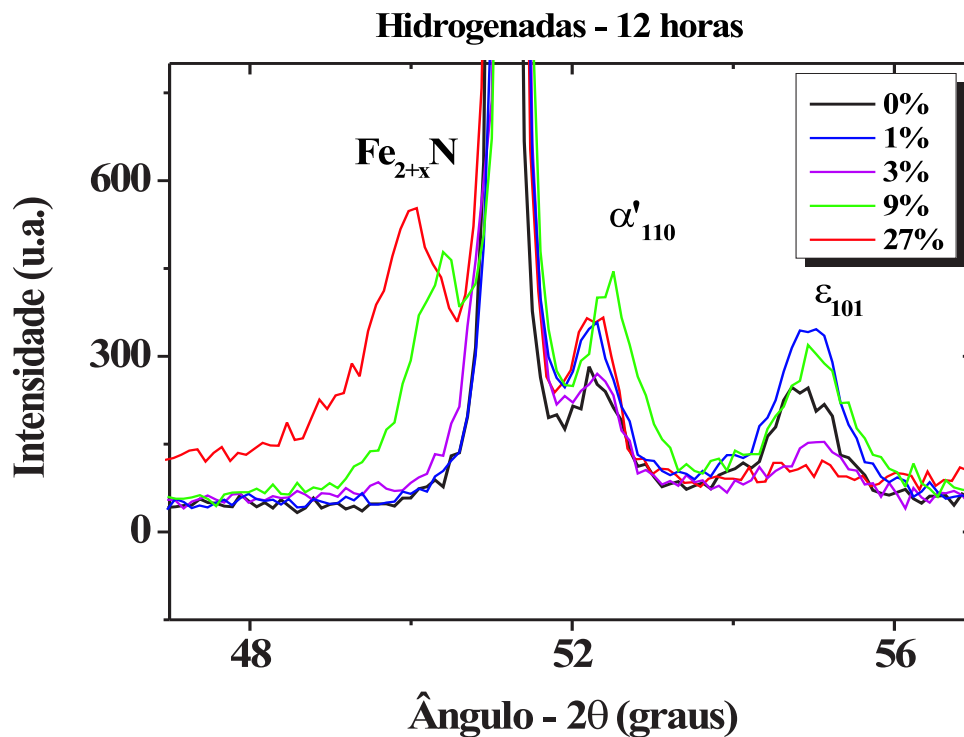


Figura 5.4: Sobreposição dos difratogramas obtidos na figura 5.3, destacando as fases formadas entre os ângulos $47,0^\circ$ e $57,0^\circ$.

A figura 5.4 mostra a formação da fase martensítica ε apenas nas amostras implantadas nas concentrações de 0%, 1%, 3% e 9% atm.N. O fato de não haver formação da fase martensítica ε para a amostra implantada com 27% atm.N está de acordo com o resultado obtido por Gavriljuk *et al.*[57]. Estes autores atribuem os efeitos benéficos de camadas nitretadas de aços inoxidáveis austeníticos à supressão da fase ε , devida à presença do N na rede cristalina. O nitrogênio na austenita afeta fortemente a transformação de γ para ε , induzida pelo processo de hidrogenação, o que pode ser explicado pela diminuição da EFE, que poderia ser compensada pela distorção da rede provocada pela presença do N. Para a amostra implantada com 9% atm.N, observa-se também um deslocamento do pico de nitreto de ferro $Fe_{2+x}N$ ($0 < x < 1$) de $50,07^\circ$ para $50,40^\circ$, devido a quantidade de N em solução sólida retido na matriz[57].

5.1.2 Propriedades Mecânicas

Nesta seção são apresentados os valores de dureza e módulo de elasticidade para as amostras implantadas antes e após serem submetidas à hidrogenação catódica. Os resultados apresentados se referem à média dos valores obtidos para uma matriz de 16 penetrações, sem levar em conta eventuais diferenças de comportamento da dureza em função da região indentada, que serão discutidas adiante.

A figura 5.5 mostra os valores de dureza em função da profundidade de contato para as amostras não-implantada (denominada 0%) e implantadas com as concentrações de 1%, 3%, 9% e 27% atm.N antes da hidrogenação, para profundidade máxima de 2500 nm em (a), e com detalhe para profundidade de até 500 nm em (b).

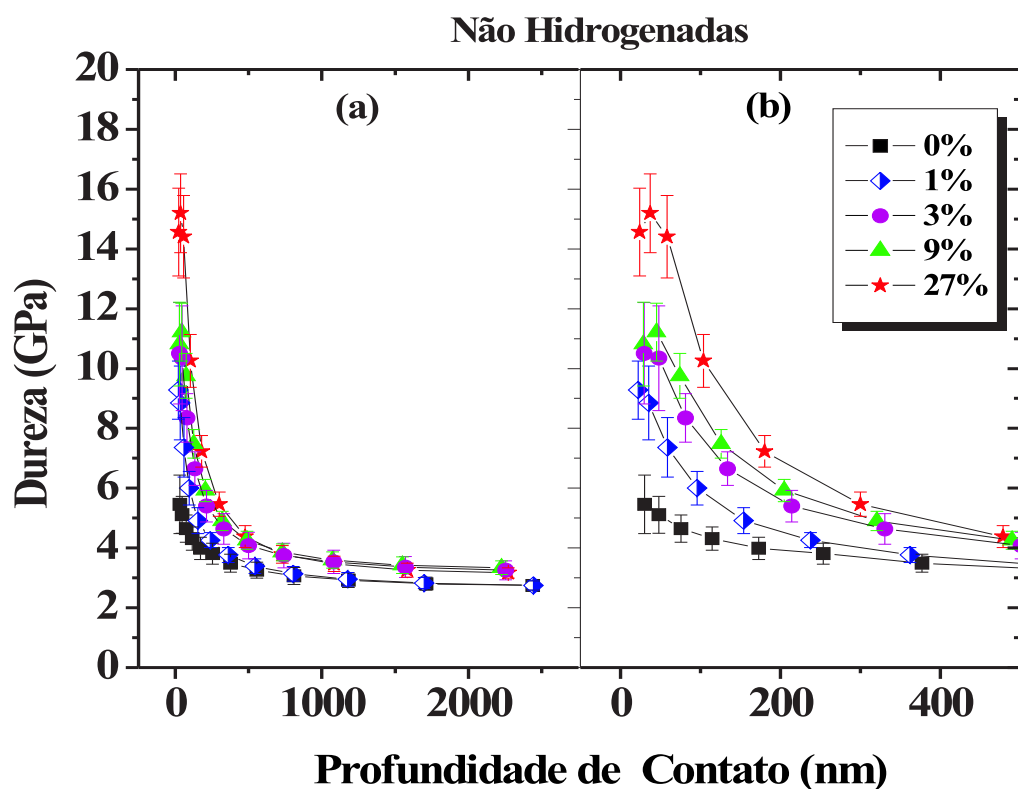


Figura 5.5: Dureza em função da profundidade de contato para amostras implantadas, não-hidrogenadas (a) para profundidade máxima e (b) com detalhe para profundidade de até 500 nm.

Da figura 5.5 é observado um valor de dureza de aproximadamente 5,1 GPa na profundidade de até 60 nm e 2,7 GPa na profundidade máxima para a amostra não-implantada. Esse valor é maior que o valor de dureza do aço ABNT 304 relatado na literatura, que apresenta valores entre 1,4 GPa e 1,7 GPa dependendo da composição do aço[1, 9]. Essa diferença pode ser atribuída ao tipo de penetrador utilizado durante a medida e ao polimento mecânico utilizado na preparação das amostras, que gera tensões superficiais e formação de martensita α' , a qual possui dureza maior que o aço inoxidável austenítico. A figura 5.5 mostra um aumento nos valores de dureza com o aumento da concentração utilizada durante o processo de implantação iônica. Os valores médios de dureza na profundidade de até 60 nm para as amostras implantadas nas concentrações de 1%, 3%, 9% e 27% atm.N são de aproximadamente

7,4 GPa, 10,3 GPa, 11,2 GPa e 14,4 GPa, respectivamente. Para concentração de 27% o valor de dureza é aproximadamente 3 vezes maior que o valor obtido para o aço não-implantado. Esse aumento é atribuído à presença do nitreto de ferro Fe_{2+x}N . Apesar desta fase também estar presente na amostra implantada com 9%, o pico da fase Fe_{2+x}N formada para 27% é mais largo comparado com a mesma fase formada para concentração de 9%, de acordo com a figura 5.2. Este resultado indica uma maior profundidade de danos causados no material, devido a maior quantidade de N em solução sólida retido na matriz[34, 52]. O aumento nos valores da dureza das amostras implantadas com concentrações de 1% e 3%, que não apresentam a formação do nitreto de ferro, pode ser atribuído às tensões compressivas superficiais geradas pela presença do N em solução sólida[50]. A quantidade de N introduzido no material com essas concentrações mostra não ser suficiente para formação de fases de nitretos ou austenita expandida. Os valores obtidos para as concentrações de 3%, 9% e 27% estão de acordo com os resultados obtidos por Lee *et al.*[37] e Chang *et al.*[38], que relatam valores de dureza 2 vezes maior quando comparado com o aço não-implantado. Da figura 5.5(b), é possível observar que, a partir de 500 nm, as amostras implantadas nas concentrações de 3%, 9% e 27% passam a apresentar um comportamento da dureza semelhante ao da amostra não-implantada, indicando que, a partir desta profundidade, o efeito da camada modificada não altera os valores de dureza. O mesmo é observado para a amostra não-implantada e implantada com 1% atm.N, porém a partir de uma profundidade de aproximadamente 360 nm.

Os resultados apresentados mostram que a dureza aumenta com a concentração de N utilizada no processo de implantação iônica. O endurecimento superficial é atribuído à formação do nitreto de ferro Fe_{2+x}N e da quantidade de N em solução sólida retido na matriz, cuja quantidade depende da concentração de N utilizada durante o processo[34, 39, 40].

A figura 5.6 mostra os valores de dureza em função da profundidade de contato para estas amostras após hidrogenação catódica de 12 horas e período de degaseificação de 4 dias.

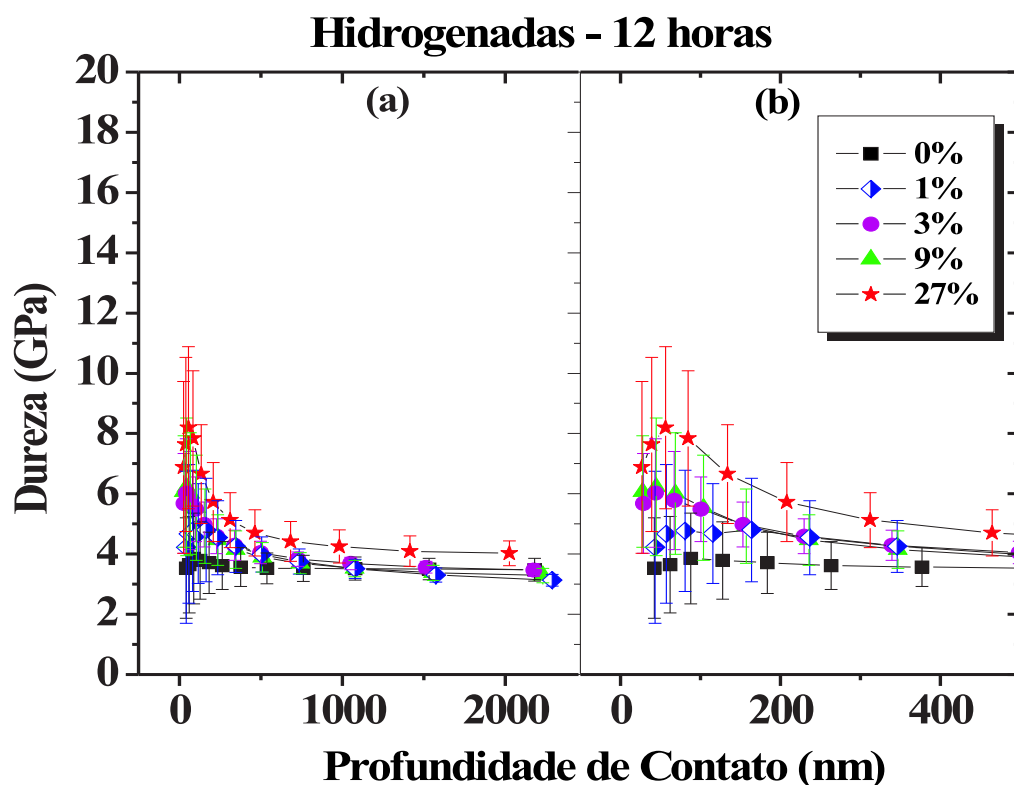


Figura 5.6: Dureza em função da profundidade de contato para amostras implantadas, hidrogenadas por 12 horas (a) para profundidade máxima e (b) com detalhe para profundidade de até 500 nm.

Para a amostra não-implantada ocorre uma diminuição no valor da dureza, na superfície, de 5,1 GPa para aproximadamente 3,6 GPa após o carregamento catódico. Essa redução é atribuída à nucleação de trincas na superfície do material. A nucleação de trincas ocorre durante o processo de desgaseificação devido às tensões trativas provocadas na superfície do material, devido a saída do H. Durante a desgaseificação do aço hidrogenado, parte da martensita ϵ formada durante o carregamento catódico se transforma em martensita α' devido ao tensionamento da rede cristalina provocada pela saída do H. Nessas condições, as regiões superficiais do material se deformam plástica e elasticamente, dando origem às trincas superficiais[2, 3]. Para a amostra implantada com 27% atm.N houve uma diminuição de 14,4 GPa para aproximadamente 8,2 GPa, quase metade do valor encontrado para esta amostra antes

da hidrogenação catódica. Como para a amostra implantada nesta concentração não foi observada a formação da martensita ε_{101} , esta diminuição no valor da dureza nas regiões bem próximas à superfície ocorre devido a geração de trincas em algumas regiões localizadas da amostra (ver figura 5.17). Apesar da camada implantada agir como uma barreira bloqueadora para a saída do H, uma pequena parcela consegue difundir para fora do material, gerando tensões superficiais que promovem o aparecimento dessas trincas[55, 57]. Este resultado é confirmado pela figura 5.4, que mostra um aumento na intensidade do pico de α' quando comparado com a amostra implantada na concentração de 27% antes da hidrogenação. Este aumento ocorre por causa das tensões trativas superficiais provocadas pela presença do H, que provocam distorção na rede cristalina e favorece a formação de α' durante o processo de desgaseificação[2, 3]. Apesar da redução no valor da dureza para esta amostra após o carregamento catódico, esse valor ainda é maior quando comparado com o aço não-implantado antes da hidrogenação (de aproximadamente 5,1 GPa, como mostrado anteriormente). As amostras implantadas com 1%, 3% e 9% também apresentam uma redução de aproximadamente 50% nos valores após a hidrogenação, devido a formação da fase martensítica ε e a nucleação de trincas em toda a superfície do material (ver figuras 5.10, 5.11 e 5.12). Apesar da redução nos valores de dureza após a hidrogenação catódica, os valores obtidos para as concentrações de 3%, 9% e 27% atm.N são maiores que os valores obtidos para o aço não-implantado antes da hidrogenação. Para concentração de 1%, o valor da dureza após a hidrogenação é inferior quando feita a mesma comparação (aproximadamente 4,6 GPa). A tabela 5.1, mostra os valores de dureza obtidos para profundidade de até 60 nm, antes e após o processo de hidrogenação, para todas as amostras.

Concentração (atm.N)	0%	1%	3%	9%	27%
Dureza (GPa) Antes da Hidrogenação	5,1 \pm 0,4	7,4 \pm 0,5	10,3 \pm 0,7	11,2 \pm 0,5	14,4 \pm 0,7
Dureza (GPa) Após a Hidrogenação	3,6 \pm 0,9	4,6 \pm 1,1	5,8 \pm 0,8	6,0 \pm 1,0	8,2 \pm 1,3

Tabela 5.1: *Valores de dureza (GPa) obtidos para profundidade de 60 nm para as amostras antes e após a hidrogenação catódica.*

Dos resultados obtidos é possível observar que o aço ABNT 304 implantado iônica nas concentrações de 3%, 9% e 27% atm.N possui maior resistência frente ao processo de hidrogenação catódica, diminuindo a propagação das trincas superficiais geradas durante o processo.

A figura 5.7 mostra os valores do módulo de elasticidade em função da profundidade de contato para as mesmas amostras, antes do carregamento catódico.

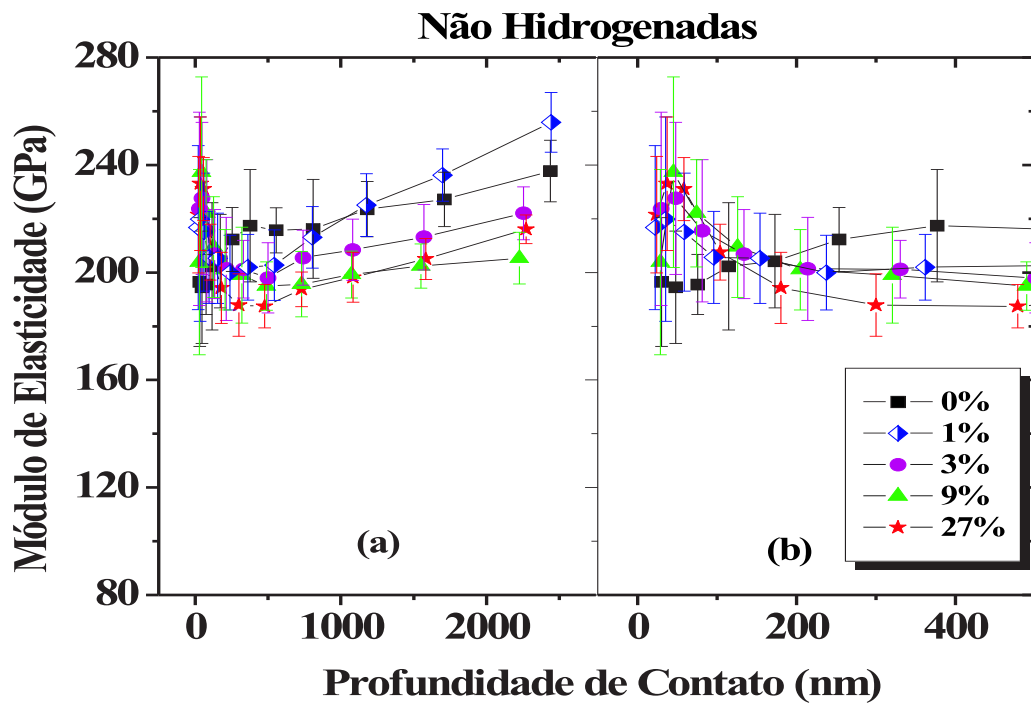


Figura 5.7: Módulo de elasticidade em função da profundidade de contato para amostras implantadas, não hidrogenadas (a) para profundidade máxima e (b) com detalhe para profundidade de até 500 nm.

Analisando a figura 5.7, não é observada nenhuma diferença significativa nos valores de módulo de elasticidade. Esta conclusão é baseada no fato de variações da ordem dos erros das medidas não serem estatisticamente significativos[43]. Porém o comportamento das curvas apresenta uma pequena diferença. Para todas as amostras implantadas, os valores do módulo de elasticidade diminuem com a profundidade, o que não ocorre para o aço não-implantado. Segundo Shen *et al.*[73], resultados para profundidades acima de 10% da camada implantada são influenciados pelo substrato,

e os valores de módulo elástico tendem a diminuir com o aumento da profundidade. Isto explica a variação de aproximadamente 230 GPa (em 60 nm de profundidade) para 194 GPa (em 490 nm de profundidade) nos valores do módulo para as amostras implantadas em todas as concentrações.

A figura 5.8 mostra os valores do módulo de elasticidade após a hidrogenação catódica.

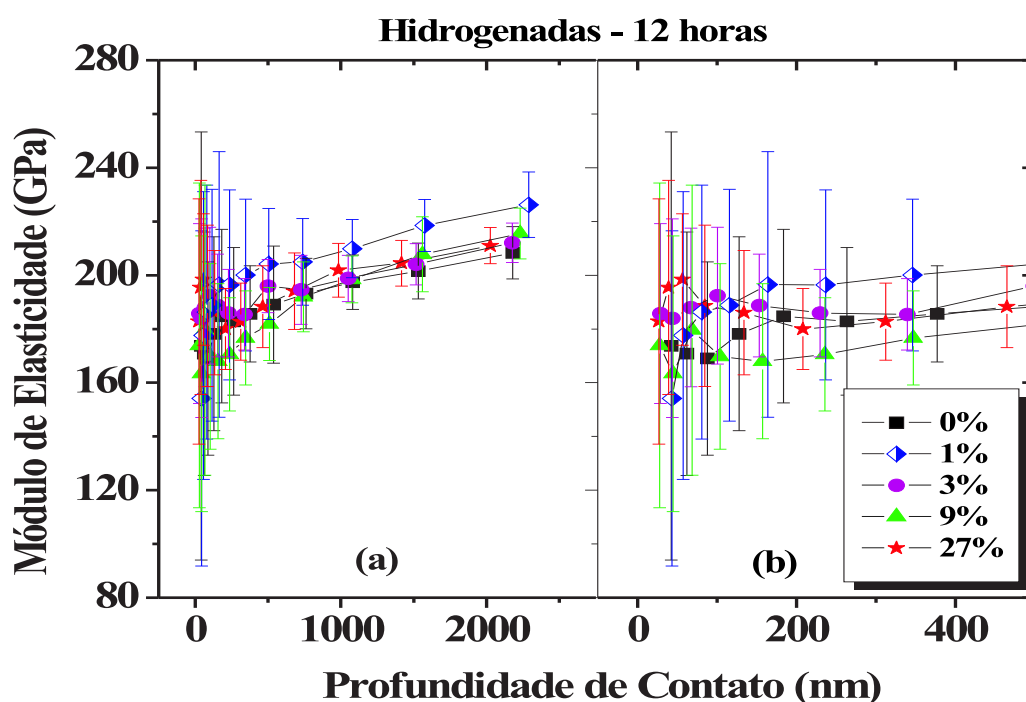


Figura 5.8: Módulo de elasticidade em função da profundidade de contato para amostras implantadas, hidrogenadas por 12 horas (a) para profundidade máxima e (b) com detalhe para profundidade de até 500 nm.

Comparando as curvas das figuras 5.7 e 5.8 observa-se uma redução de 194 GPa para 164 GPa nos valores do módulo na superfície para a amostra não-implantada e para as amostras implantadas em todas as concentrações. Essa diferença está associada à presença das trincas provocadas pela saída do H. Segundo os resultados, a hidrogenação catódica nas amostras implantadas nas diferentes concentrações não produz variação significativa nos valores do módulo de elasticidade.

As figuras 5.9, 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13, mostram a superfície da amostra não-implantada e das amostras implantadas nas concentrações 1%, 3%, 9% e 27%, respectivamente. Em (a) é mostrada a região de interface hidrogenada/não-hidrogenada e em (b) a superfície hidrogenada das amostras.

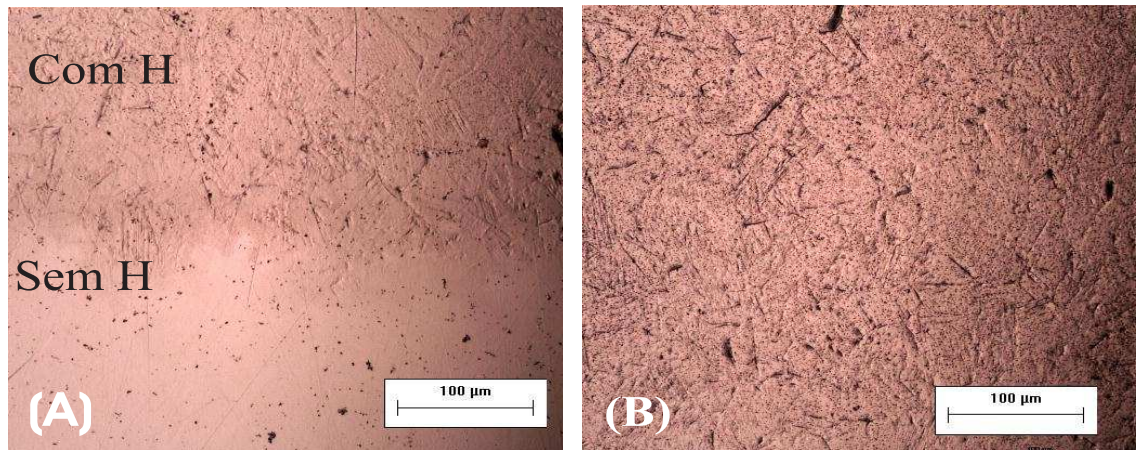


Figura 5.9: *Imagens de microscopia óptica da amostra não-implantada, mostrando (a) região da interface antes e após hidrogenação e (b) região hidrogenada.*

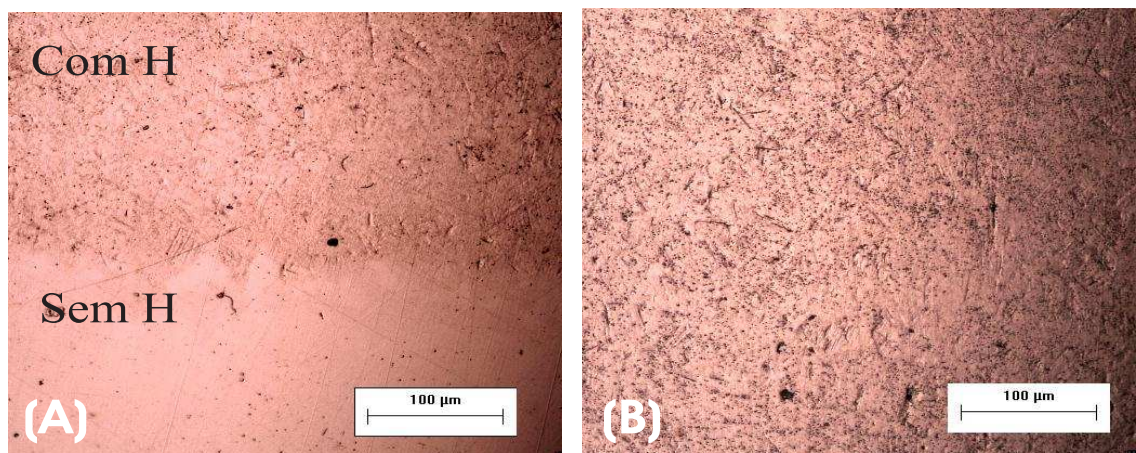


Figura 5.10: *Imagens de microscopia óptica da amostra implantada com 1% atm.N, mostrando (a) região da interface antes e após hidrogenação e (b) região hidrogenada.*

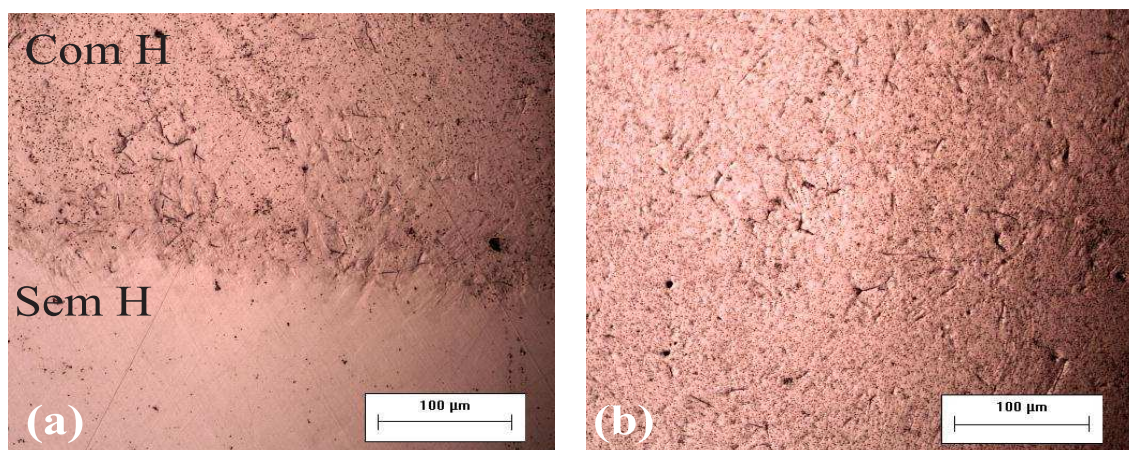


Figura 5.11: *Imagens de microscopia óptica da amostra implantada com 3% atm.N, mostrando (a) região da interface antes e após hidrogenação e (b) região hidrogenada.*

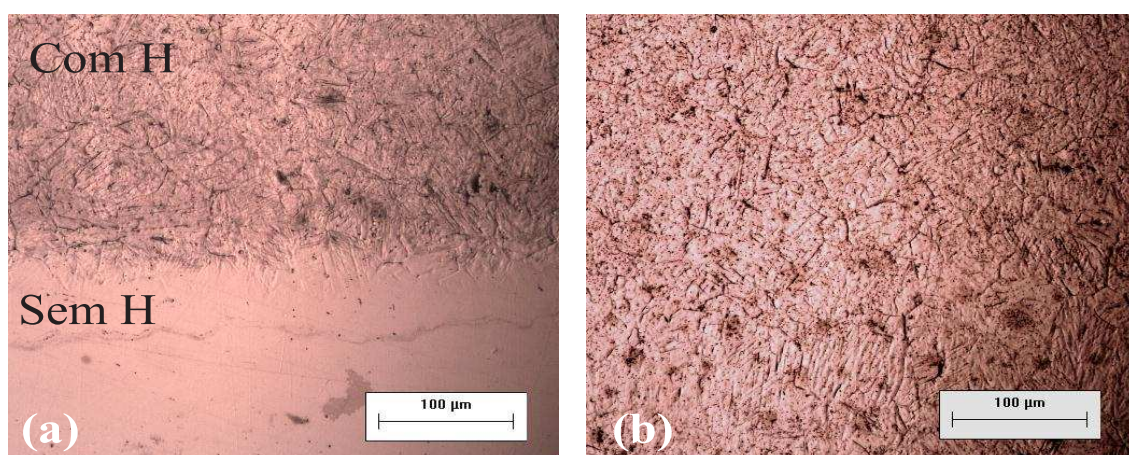


Figura 5.12: *Imagens de microscopia óptica da amostra implantada com 9% atm.N, mostrando (a) região da interface antes e após hidrogenação e (b) região hidrogenada.*

As figuras 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12 mostram a nucleação de diversas trincas, de diferentes tamanhos, em toda a superfície da amostra não-implantada e das amostras implantadas nas concentrações de 1%, 3% e 9%. De acordo com os difratogramas obtidos para estas amostras, apresentados na figura 5.4, todas apresentam a formação da fase martensítica ε , o que indica um comportamento similar em relação aos processos de entrada e saída do H. Para o aço não-implantado, as maiores trincas possuem comprimento médio de aproximadamente $30 \mu\text{m}$. É possível observar que a região preferencial para a nucleação das trincas ocorre principalmente dentro dos

grãos, devido ao acúmulo do H em lugares preferenciais da rede cristalina[2]. A superfície trincada destas amostras não mostra diferença de comportamento em relação à presença do H. Estes resultados estão de acordo com os valores de dureza apresentados na tabela 5.1, onde os valores não apresentam grandes variações. As regiões de interface hidrogenada/não-hidrogenada são bem definidas nestas amostras. A figura 5.13 mostra a superfície hidrogenada da amostra implantada na concentração de 27% atm.N.

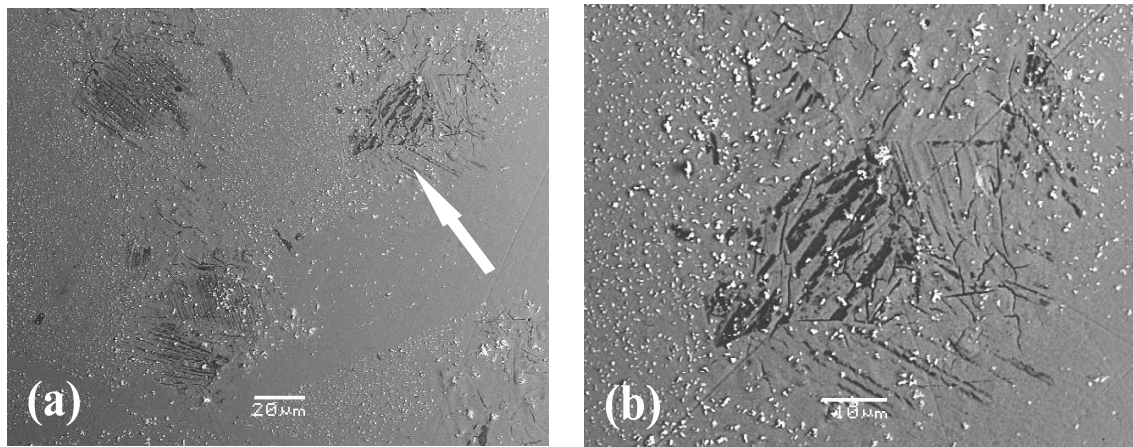


Figura 5.13: *Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra implantada com 27% atm.N, mostrando (a)superfície após hidrogenação e (b)aumento da região indicada na figura (a).*

De acordo com a figura 5.13, claramente ocorre a nucleação das trincas em algumas regiões localizadas na superfície do material. Isto pode ocorrer devido a supressão da fase ϵ provocada pela presença do N, que induz uma menor nucleação de trincas (conforme a figura 5.4). Outro fator está relacionado com o fato de as camadas implantadas agirem como camadas bloqueadoras à saída do H, diminuindo a quantidade de trincas formadas na superfície. Das figuras 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13 é observado que, para altas quantidades de N, diminui a propagação de trincas nucleadas durante o processo de desgaseificação.

5.1.3 Comportamento da Dureza em Função da Região Indentada

Os resultados de dureza apresentados na seção anterior são calculados através da média dos resultados obtidos para cada uma das 16 penetrações (matriz 4×4). Porém, após o processo de hidrogenação, nem todas as penetrações apresentam o mesmo comportamento. Nesta seção será feita uma análise dos diferentes comportamentos nas medidas de dureza obtidos em função da região indentada. Considera-se, ainda as imagens das regiões de cada amostra obtidas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica.

As figuras 5.14, 5.15, 5.16, 5.17 e 5.18 mostram os comportamentos da dureza em função da região indentada para a amostra não-implantada e para as amostras implantadas nas concentrações de 1%, 3%, 9% e 27% atm.N, respectivamente. Ao lado são mostradas imagens da superfície indentada, para comparação dos resultados obtidos. Indentações em diferentes regiões, apresentam comportamentos diferentes da dureza em função da profundidade. Assim, as indentações que apresentaram o mesmo padrão foram agrupadas de acordo com seus valores e comportamentos.

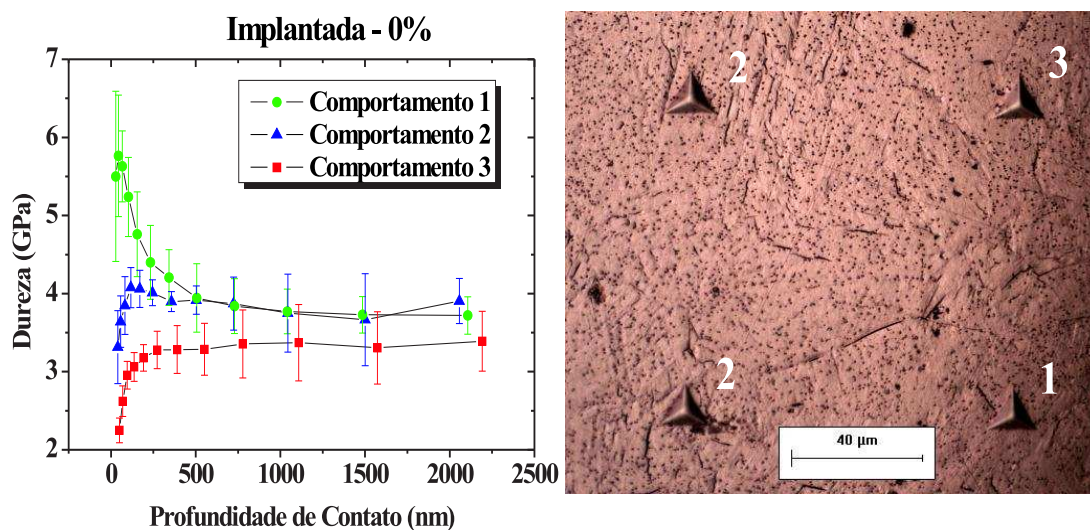


Figura 5.14: (a) Dureza em função da região indentada para amostra não-implantada, (b) indentações na superfície da região hidrogenada.

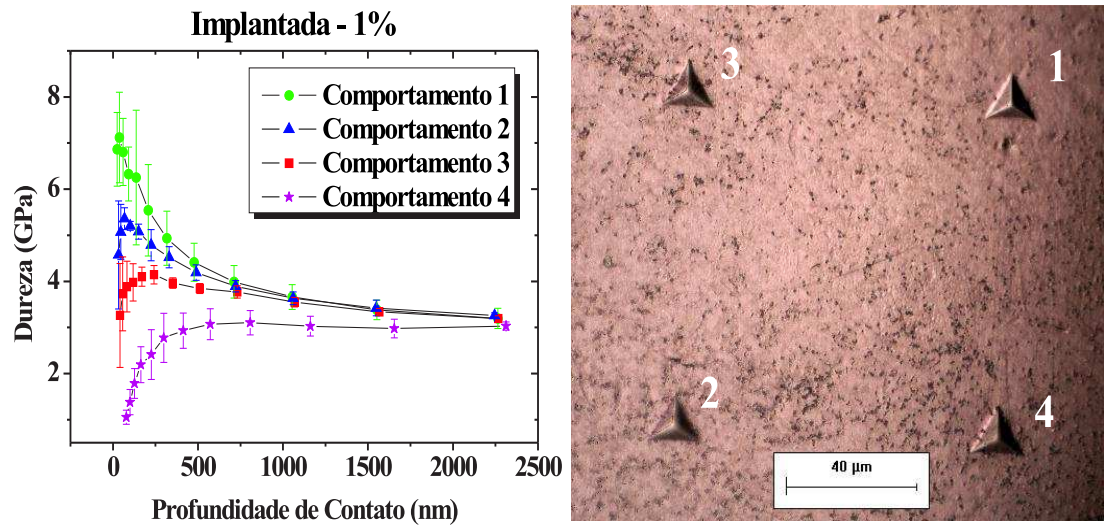


Figura 5.15: (a) Dureza em função da região indentada para amostra implantada com 1% atm.N, (b) indentações na superfície da região hidrogenada.

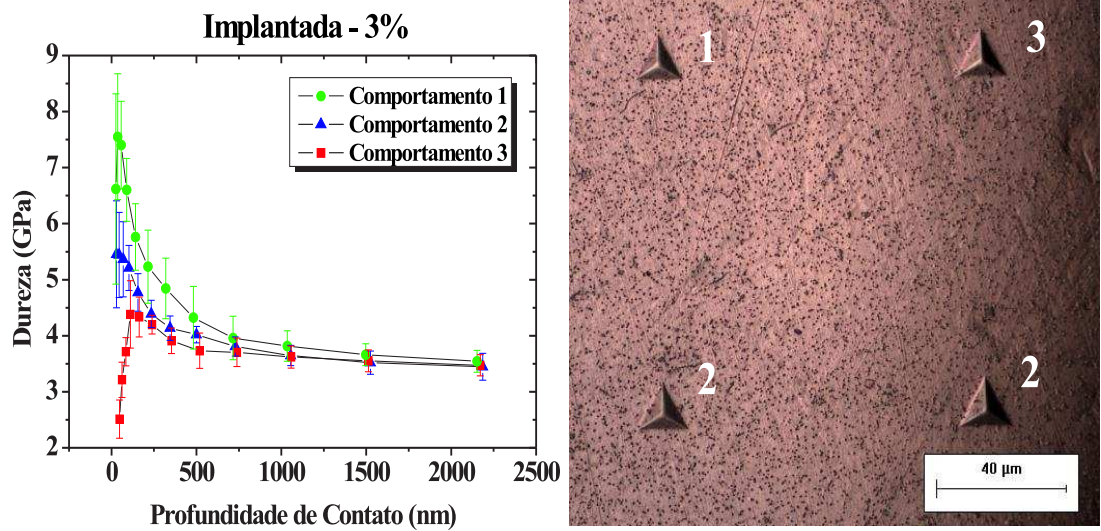


Figura 5.16: (a) Dureza em função da região indentada para amostra implantada com 3% atm.N, (b) indentações na superfície da região hidrogenada.

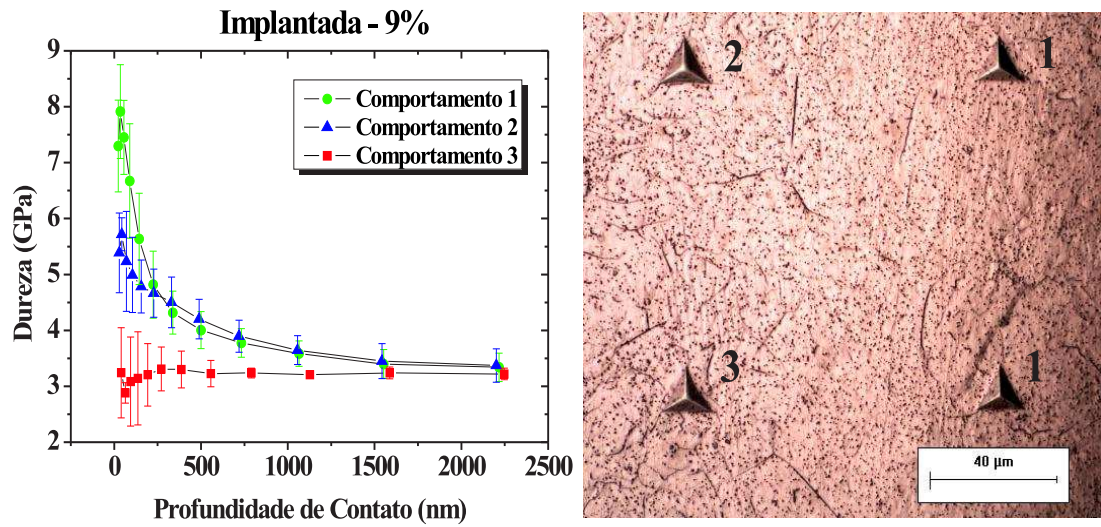


Figura 5.17: (a) Dureza em função da região indentada para amostra implantada com 9% atm.N, (b) indentações na superfície da região hidrogenada.

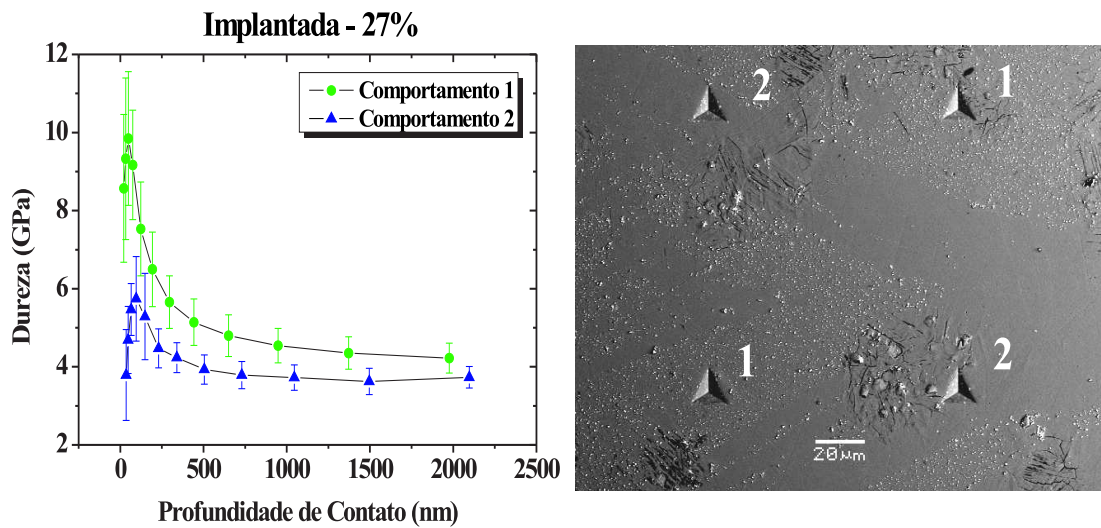


Figura 5.18: (a) Dureza em função da região indentada para amostra implantada com 27% atm.N, (b) indentações na superfície da região hidrogenada.

Na figura 5.14(a) são observados três comportamentos de dureza. O comportamento 1 descreve o comportamento típico da dureza em amostras não-hidrogenadas,

isto é, sem nucleação de trincas. Para os comportamentos 2 e 3, a redução na dureza e o comportamento da curva são devidos às trincas existentes nessa região, como mostra a figura 5.14(b). O mesmo ocorre para as amostras implantadas com 1%, 3% e 9% atm.N, como mostram as figuras 5.15, 5.16 e 5.17, respectivamente. Para a amostra implantada com 27% atm.N, apenas um comportamento da curva de dureza é observado, porém com diferentes valores na superfície. Comparando-se as figuras 5.18(a) e 5.18(b), é possível notar a diferença na microestrutura das regiões indicadas pelas indentações-1 e indentações-2, onde o maior valor de dureza pode estar associado à maior formação de nitreto de ferro nessa região e menor nucleação de trincas.

Claramente é observado das figuras acima que as curvas de dureza em função da profundidade de contato apresentam comportamentos distintos, alguns com baixa dureza nas regiões superficiais da amostra, aumentando para maiores profundidades. Esse comportamento apresenta valores de dureza entre 1,0 GPa e 3,0 GPa aproximadamente, e é provocado pelas trincas existentes nas regiões indentadas. Para outros comportamentos a dureza é mais elevada na superfície, diminuindo com o aumento da profundidade. Nesse caso, a dureza varia entre 5,0 GP e 9,0 GPa nas regiões superficiais, chegando a 4,0 GPa em profundidades de até 500 nm. Os resultados mostram que a microestrutura do material tem influência nos valores de dureza, onde regiões com maior nucleação de trincas tendem a diminuir esses valores.

5.2 Nitretação à Plasma

5.2.1 Difratometria de Raio-X

A análise por difratometria de raio-X para as amostras nitretadas é dificultada pela grande quantidade de fases formadas. Para cada temperatura de trabalho são formadas diferentes fases e ocorre sobreposição dos picos no difratograma. A análise e discussão destas fases serão feitas para cada temperatura separadamente. A figura 5.19 mostra o difratograma obtido para as amostras do *grupo II*, nitretadas à plasma em temperaturas de 400°C, 450°, 500°C e 600°C. Os resultados são comparados com a amostra de aço ABNT 304 não-nitretado. A identificação das fases formadas foi feita com o auxílio de um banco de dados e através de trabalhos citados na literatura[6, 50, 51, 52].

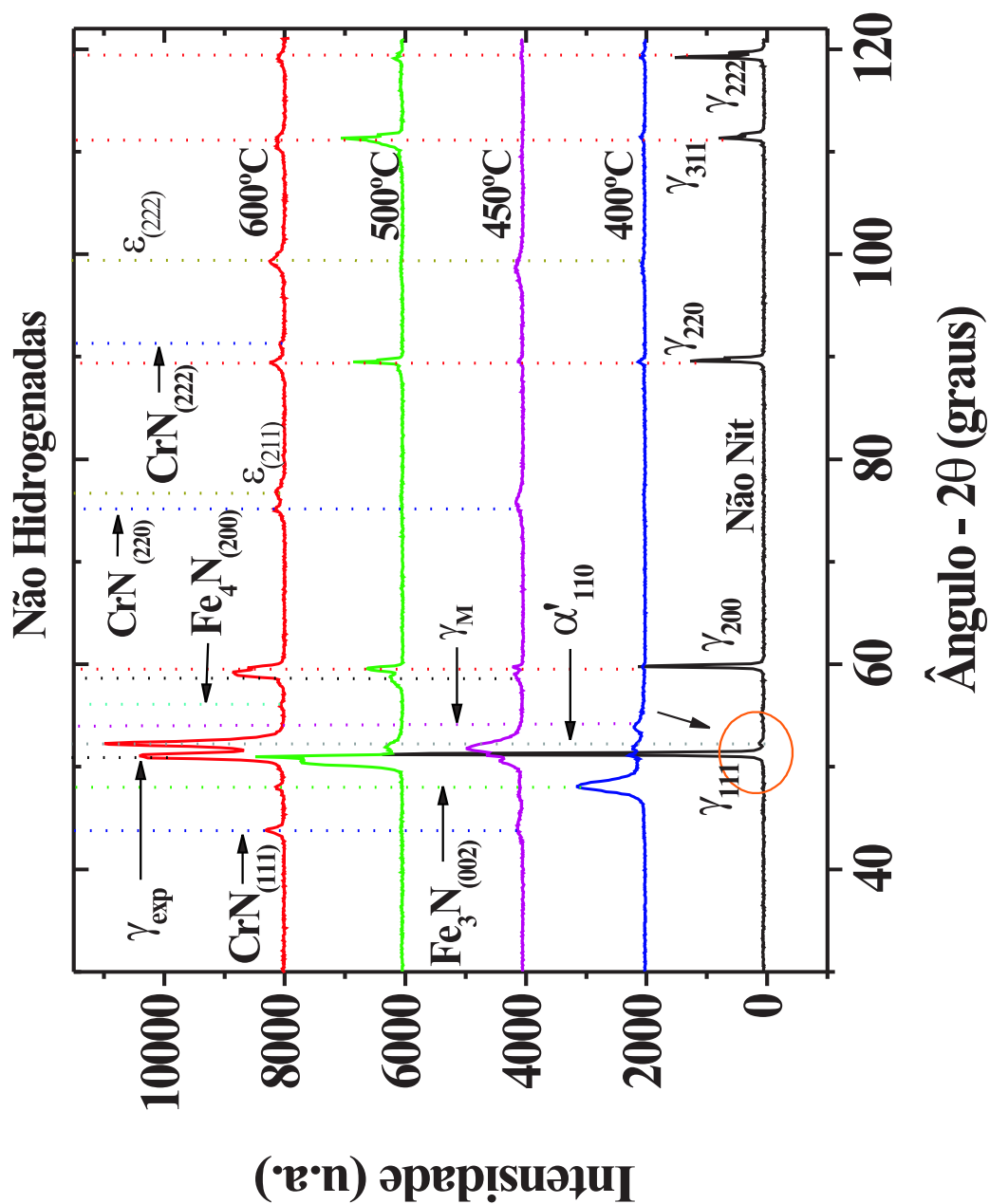


Figura 5.19: Fases presentes no aço ABNT 304 não-nitretado, e nitretado à plasma nas temperaturas de 400°C, 450°, 500°C e 600°C, antes da hidrogenação.

As fases formadas para as diferentes temperaturas de nitretação, segundo a figura 5.19 são:

- γ : fase austenítica, onde o pico principal é identificado por γ_{111} (indicada pela linha tracejada vermelha);
- CrN: nitreto de cromo de estrutura cúbica (indicada pela linha tracejada azul);
- γ_{exp} : austenita expandida. Esta fase é formada devido ao N em solução sólida localizado nos interstícios da rede cristalina (indicada pela linha tracejada preta);
- γ_M : martensita de estrutura tetragonal de corpo centrado. É uma forma tetragonalizada da austenita expandida. Sua transformação é similar à transformação da fase martensítica α' (indicada pela linha tracejada rosa);
- Fe₃N: nitreto de ferro de estrutura hexagonal (indicada pela linha tracejada verde);
- Fe₄N: nitreto de ferro de estrutura cúbica; (indicada pela linha tracejada azul clara);
- α' : martensita de estrutura cúbica de corpo centrado (indicada pela linha tracejada cinza);
- ε : martensita de estrutura hexagonal compacta (indicada pela linha tracejada amarela).

Uma visão mais detalhada da sobreposição de todos os difratogramas é mostrado na figura 5.20, destacando a região indicada na figura 5.19 entre os ângulos 45,0° e 57,0°.

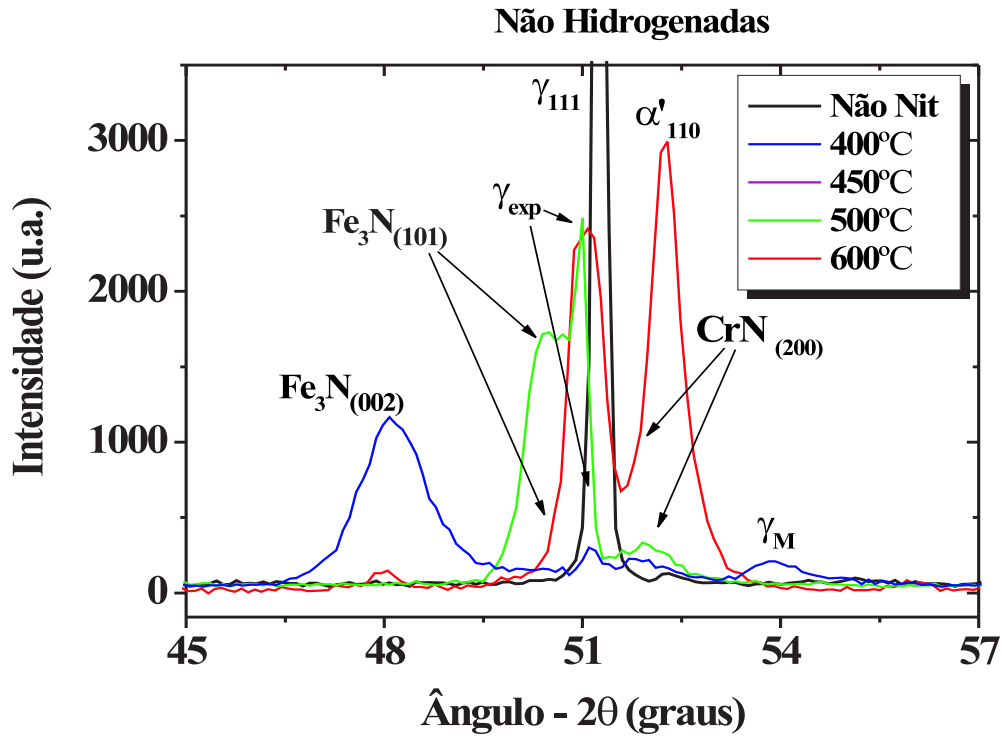


Figura 5.20: Sobreposição dos difratogramas obtidos na figura 5.19, destacando as fases formadas ente os ângulos $45,0^\circ$ e $57,0^\circ$.

Para cada temperatura de nitretação, as figuras 5.19 e 5.20 mostram a formação das seguintes fases[51, 52, 53]:

- *Amostra não-nitretada*: apresenta somente os picos referentes à austenita. O pico principal γ_{111} está localizado em $51,20^\circ$. Não é observada a formação de α' , induzida por deformação à frio, pois a técnica de polimento utilizada é eletrolítica.
- $400^\circ C$: $Fe_3N(002)$ localizado em $48,08^\circ$; γ_{exp} em $51,10^\circ$; $CrN_{(200)}$ em $51,81^\circ$; γ_M em $53,82^\circ$ de pequena intensidade; ε_{200} e ε_{211} em $76,78^\circ$ e $98,84^\circ$, respectivamente.
- $450^\circ C$: $CrN_{(111)}$ localizado em $44,25^\circ$; $Fe_3N(002)$ em $48,48^\circ$ de pequena intensidade; $Fe_3N(101)$ em $50,60^\circ$ também de pequena intensidade; γ_{exp} em $51,10^\circ$ e $59,06^\circ$; $CrN_{(200)}$ em $51,81^\circ$ e $75,78^\circ$; ε_{211} em $98,65^\circ$.

- 500°C : $\text{Fe}_3\text{N}(101)$ localizado em $50,70^\circ$; γ_{exp} em $51,00^\circ$, $58,75^\circ$ e $88,87^\circ$; $\text{CrN}_{(200)}$ em $51,90^\circ$ e $\text{CrN}_{(220)}$ em $76,38^\circ$; ε_{211} em $99,15^\circ$.

- 600°C : $\text{CrN}_{(111)}$ em $43,82^\circ$, $\text{CrN}_{(311)}$ em $91,17^\circ$ e $\text{CrN}_{(222)}$ em $96,11^\circ$; $\text{Fe}_3\text{N}(002)$ em $48,05^\circ$; γ_{exp} em $51,08^\circ$ e $59,24^\circ$; α'_{110} em $52,27^\circ$; $\text{Fe}_4\text{N}(200)$ em $55,91^\circ$; $\text{CrN}_{(220)}$ em $75,15^\circ$; ε_{200} e ε_{211} em $76,76^\circ$ e $99,33^\circ$, respectivamente.

As amostras nitretadas apresentaram os picos de austenita nas orientações γ_{200} , γ_{220} , γ_{311} e γ_{222} . Porém, a fase γ_{111} foi totalmente transformada em γ_{exp} . De acordo com Wang *et al.*[52], os picos de γ_{exp} estão sempre localizados ao lado esquerdo dos picos das fases γ , onde o aumento na intensidade de γ_{exp} implica na redução de γ . O aumento da temperatura de nitretação, aumenta a quantidade de picos de γ_{exp} , pois a penetração de N para o interior do material é fortemente dependente da temperatura de nitretação. Devido à difusão do N no material, tensões compressivas são geradas na superfície da amostra, favorecendo a formação das fases martensíticas ε , α' e γ_M [50]. Alguns autores identificam as fases $\text{Fe}_3\text{N}(002)$, $\text{CrN}_{(200)}$ e $\text{Fe}_4\text{N}(200)$ misturadas com as fases γ_M , α' e γ_M , respectivamente, devido à proximidade dos ângulos[53]. O mecanismo de transformação dessas fases martensíticas, é similar ao de transformação da martensita ε . Porém, neste caso, as tensões que provocam sua formação são geradas pela precipitação dos nitretos nos contornos de grão[53, 74].

Para 400°C , é observada a formação de γ_{exp} e de CrN em menor quantidade comparada com as demais temperaturas. Entretanto, a formação de γ_M é observada somente para 400°C . Para temperatura de 600°C é observada uma menor quantidade de picos de γ_{exp} em relação à temperatura de 500°C . Porém, a 600°C é formada a maior quantidade de CrN e a formação da fase $\text{Fe}_4\text{N}(200)$. Isto é consequência da perda de parte do N para a formação dos nitretos de cromo, que diminui a quantidade de N em solução sólida retida na matriz[53]. Para temperatura de 450°C , os difratogramas apresentam menor quantidade de γ_{exp} e maior quantidade de nitretos de cromo, quando comparada com a temperatura de 500°C , devido à menor difusão do N nesta temperatura, o que favorece a maior formação de nitretos de cromo (zona de compostos). Todas as amostras nitretadas apresentaram a formação da fase Fe_3N , uma vez que o ferro é o elemento principal da liga ($\sim 80\%$). Os resultados mostram que a temperatura de nitretação tem um papel importante na formação das diversas fases obtidas. A figura 5.21 mostra os difratogramas obtidos para essas amostras após hidrogenação catódica de 4 horas e desgaseificação de 4 dias.

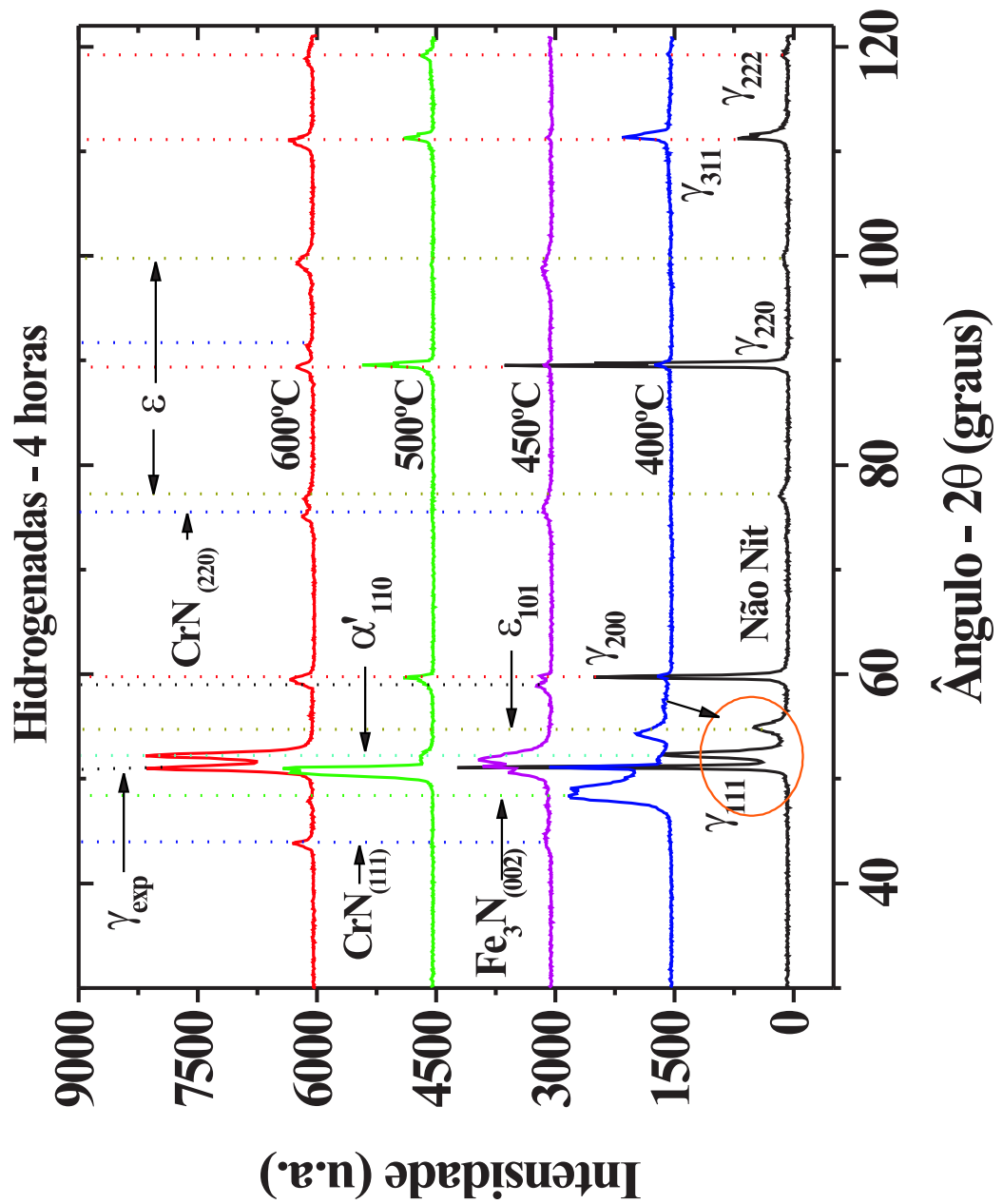


Figura 5.21: Fases presentes no aço ABNT 304 não-nitretado e nitretado com temperaturas de 400°C, 450°, 500°C e 600°C, após hidrogenação de 4 horas.

Os difratogramas mostrados na figura 5.21 apresentam algumas diferenças quando comparados com os padrões obtidos para as amostras não-hidrogenadas. Para a amostra não-nitretada, é observado um aumento na intensidade do pico da fase α'_{110} e a formação de fases martensíticas indicadas pelos picos ε_{101} , ε_{200} e ε_{211} , localizadas em $54,90^\circ$, $77,06^\circ$ e $100,02^\circ$, respectivamente. Neste caso, a transformação é devida ao processo de hidrogenação. Um pequeno deslocamento do pico de γ_{111} , devido à deformação da rede cristalina, também é observado. De acordo com Cunha[2] e Kuromoto[3], a nucleação da fase ε ocorre durante o carregamento catódico, devido à distorção da rede e redução da EFE. Durante a desgaseificação, parte da martensita ε se transforma em martensita α' em consequência das tensões tratativas a qual a superfície do material é submetida por causa da saída do H[2, 3, 29]. Este fato pode ser observado pelo aumento da fase α'_{110} quando comparada com a amostra não-hidrogenada, conforme mostrado nas figuras 5.20 e 5.22.

As amostras nitretadas em 450°C e 600°C apresentaram um pequeno deslocamento dos picos de $\gamma_{exp}(111)$ em relação às amostras não-hidrogenadas. As fases ε das amostras nitretadas a 400°C e 500°C existentes antes do carregamento catódico desapareceram. De acordo com Gavriljuk *et al.*[57], a presença do N suprime a fase ε e aumenta a fração de hidrogênio em solução sólida. O deslocamento das fases γ_{exp} pode ser explicado com base na interação N-H. Uma vez que os átomos de N são armadilhas para o H em solução sólida, o efeito de sua presença na matriz conta com duas contribuições: o aumento na solubilidade do H e a diminuição da permeabilidade[56]. Os efeitos do H nas fases γ_{exp} dependem da quantidade de N no material e do tempo de carregamento catódico. Todas as amostras apresentaram deslocamento do pico de $\text{Fe}_3\text{N}(002)$ provocado pela presença de H em solução sólida no material. Os efeitos do H nas amostras nitretadas, comparadas com as amostras não-hidrogenadas, são apresentados adiante.

- 400°C : Deslocamento e alargamento dos picos de $\text{Fe}_3\text{N}(100)$ e γ_M ; supressão da fase ε_{200} e ε_{211} .
- 450°C : Deslocamento do pico de $\text{Fe}_3\text{N}(002)$; deslocamento do pico de $\gamma_{exp}(111)$ e aumento do pico de $\gamma_{exp}(200)$.
- 500°C : Deslocamento e aumento na intensidade do pico de $\text{Fe}_3\text{N}(100)$; deslocamento do pico de CrN ; redução em $\gamma_{exp}(200)$ e $\gamma_{exp}(220)$, seguido de pequeno au-

mento de γ_{200} e γ_{220} , respectivamente; supressão das fases ε_{211} e CrN.

- 600°C : Deslocamento dos picos de Fe_3N , $\gamma_{exp}(111)$ e α'_{110} ; supressão da fase $\gamma_{exp}(200)$.

A figura 5.22 mostra detalhes dos difratogramas após a hidrogenação.

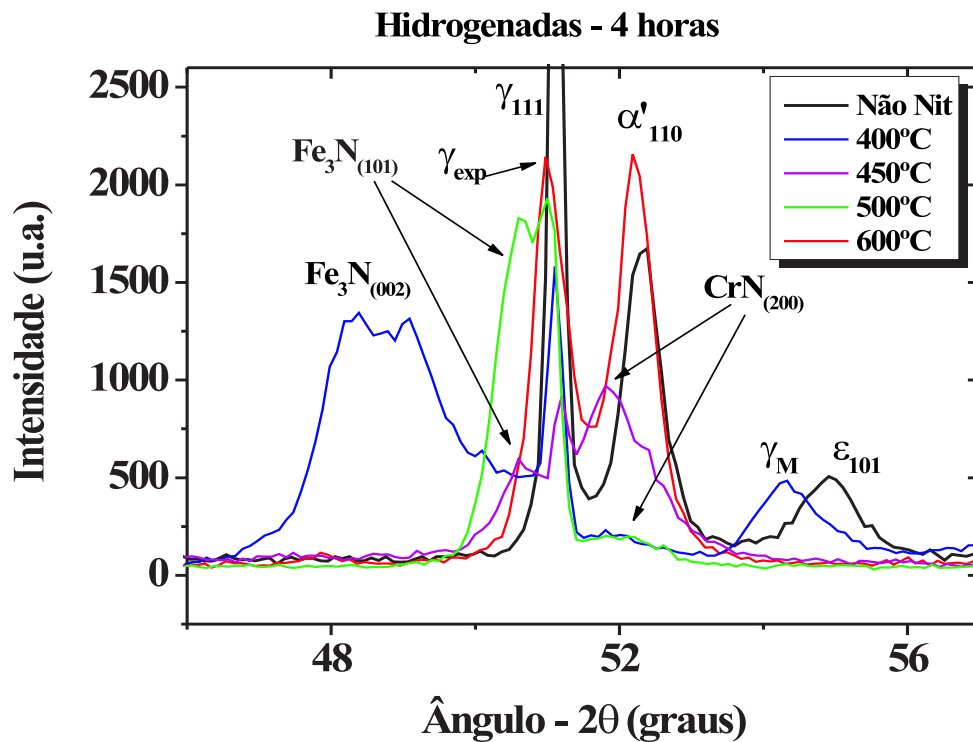


Figura 5.22: Sobreposição dos difratogramas obtidos na figura 5.21, destacando as fases formadas entre os ângulos $46,0^\circ$ e $57,0^\circ$.

Da figura 5.22 é possível observar o alargamento provocado no pico de γ_{exp} , para amostra nitretada a 400°C . Segundo Wang *et al.*[52], picos largos de austenita expandida e da fase de nitretos indicam que a camada nitretada é rica em defeitos e altas tensões. Isto explica o aumento na intensidade de γ_M , pois a transformação desta fase é devido às tensões superficiais do material. As tabelas 5.2 e 5.3, mostram todas as fases formadas para as amostras nitretadas antes e após o processo de hidrogenação, com seus respectivos ângulos e intensidades.

Temp. \Rightarrow	Não Nit.		400°C		450°C		500°C		600°C	
Fases \Downarrow	2θ (°)	I (u.a.)	2θ (°)	I (u.a.)	2θ (°)	I (u.a.)	2θ (°)	I (u.a.)	2θ (°)	I (u.a.)
CrN ₁₁₁	-	-	-	-	44,25	154	-	-	43,82	314
Fe ₃ N ₍₀₀₂₎	-	-	48,08	1166	48,48	118	-	-	48,06	148
Fe ₃ N ₍₁₀₁₎	-	-	-	-	50,59	446	50,50	1729	-	-
$\gamma_{exp}(111)$	-	-	51,10	301	51,10	659	51,00	2486	51,07	2415
γ_{111}	51,20	6388	-	-	-	-	-	-	-	-
CrN ₂₀₀	-	-	51,80	226	51,81	993	51,90	334	-	-
α'_{110}	52,31	130	-	-	-	-	-	-	52,28	2992
γ_M	-	-	53,82	210	-	-	-	-	-	-
Fe ₄ N	-	-	-	-	-	-	-	-	55,90	84
$\gamma_{exp}(200)$	-	-	-	-	59,06	207	58,80	257	59,20	863
γ_{200}	59,76	2143	59,76	69	59,76	226	59,56	633	59,64	621
CrN ₂₂₀	-	-	-	-	75,78	168	76,38	84	75,15	179
ε_{200}	-	-	76,58	52	-	-	-	-	76,76°	150
γ_{220}	89,57	1278	89,48	141	89,58	131	89,48	863	89,46	250
CrN ₃₁₁	-	-	-	-	-	-	-	-	91,17	80
CrN ₂₂₂	-	-	-	-	-	-	-	-	96,11	40
ε_{211}	-	-	98,84	82	98,65	178	99,14	84	99,32	247
γ_{311}	111,3	804	111,4	103	109,5	96	111,3	1070	110,5	148

Tabela 5.2: Fases formadas para as amostras nitretadas antes da hidrogenação.

Na tabela 5.3 são mostradas as fases formadas para as amostras nitretadas, após o processo de hidrogenação, destacando as principais alterações provocadas pelo hidrogênio.

Temp. \Rightarrow	Não Nit.		400°C		450°C		500°C		600°C	
Fases \Downarrow	2θ (°)	I (u.a.)	2θ (°)	I (u.a.)	2θ (°)	I (u.a.)	2θ (°)	I (u.a.)	2θ (°)	I (u.a.)
CrN ₁₁₁	-	-	-	-	44,25	135	-	-	43,82	311
Fe ₃ N ₍₀₀₂₎	-	-	48,38	1344	47,48	115	-	-	47,85	116
Fe ₃ N ₍₁₀₁₎	-	-	-	-	50,59	596	50,59	1830	-	-
$\gamma_{exp}(111)$	-	-	51,10	1581	51,20	919	51,00	1930	51,97	2143
γ_{111}	51,07	4236	-	-	-	-	-	-	-	-
CrN ₂₀₀	-	-	51,80	231	51,80	970	52,10	198	-	-
α'_{110}	52,38	1673	-	-	-	-	-	-	51,18	1661
γ_M	-	-	54,32	485	-	-	-	-	-	-
ε_{101}	54,90	506	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₄ N	-	-	-	-	-	-	-	-	56,00	92
$\gamma_{exp}(200)$	-	-	-	-	58,86	238	-	-	-	-
γ_{200}	59,73	2523	59,86	207	59,86	196	59,66	412	59,53	332
CrN ₂₂₀	-	-	-	-	75,88	153	-	-	75,14	184
ε_{200}	77,06	186	-	-	-	-	-	-	76,76	165
γ_{220}	89,55	3643	89,58	256	89,57	145	89,57	933	89,34	256
CrN ₃₁₁	-	-	-	-	-	-	-	-	91,46	126
CrN ₂₂₂	-	-	-	-	-	-	-	-	96,40	94
ε_{211}	100,02	133	-	-	98,84	171	-	-	99,22	247
γ_{311}	111,2	707	111,3	661	111,3	105	111,2	407	111,1	346

Tabela 5.3: Fases formadas para as amostras nitretadas após a hidrogenação catódica, destacando as principais alterações provocadas pelo hidrogênio.

Dos resultados obtidos, é possível verificar que a presença do H nas amostras nitretadas provoca principalmente a supressão da fase martensítica ε . O H em solução sólida é responsável pelos deslocamentos e mudanças na intensidade dos picos de várias fases, por causa da interação N-H.

5.2.2 Propriedades Mecânicas

Os resultados apresentados se referem à média dos valores obtidos para uma matriz de 16 penetrações, sem levar em conta eventuais diferenças de comportamento da dureza em função da região indentada, que serão discutidas adiante.

A figura 5.23 mostra os valores de dureza em função da profundidade de contato, para a amostra não-nitretada e para as amostras nitretadas nas temperaturas de 400°C, 450°C, 500°C e 600°C, não-hidrogenadas, para profundidades de até 2500 nm em (a), e destacando os valores para profundidades de até 500 nm em (b).

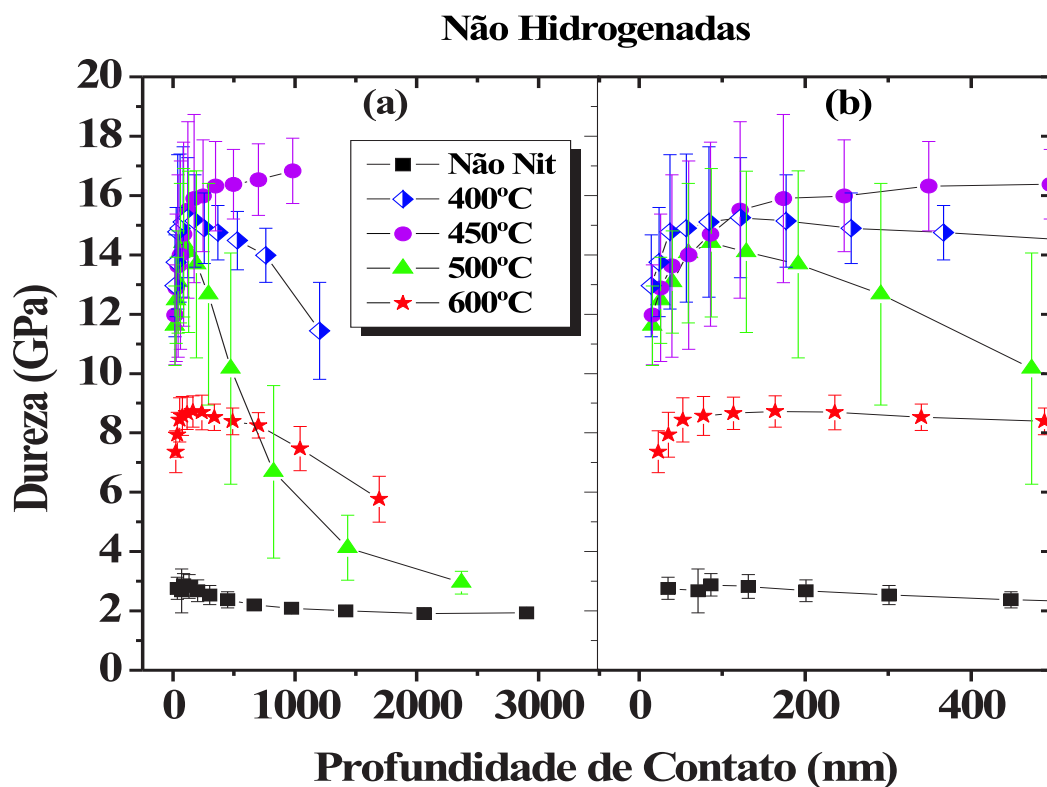


Figura 5.23: Dureza em função da profundidade de contato para amostras nitretadas com temperaturas de 400°C, 450°C, 500°C e 600°C, não hidrogenadas, (a) para profundidades de até 2500 nm e (b) com detalhes para profundidades de até 500 nm.

A amostra não-nitretada apresenta dureza de aproximadamente 2,7 GPa para profundidade de 60 nm. Esse valor é bem próximo ao valor citado na literatura para o aço ABNT 304. Não é observado um aumento da dureza superficial para esta amostra, pois não são formadas fases martensíticas induzidas por deformação a frio durante o processo de polimento eletrolítico. Para as amostras nitretadas é observado um aumento da dureza com o aumento da temperatura de nitretação para 400°C, 450°C e 500°C. Os valores de dureza para profundidade de até 60 nm são de 14,9 GPa, 14,0 GPa e 13,8 GPa, respectivamente. O aumento da dureza para essas temperaturas é devido a formação das fases de nitretos (de ferro e cromo) e da fase γ_{exp} provocada pelo N em solução sólida retido na matriz. O comportamento inicial da curva mostra que em pequenas profundidades (em torno de 15 nm), a dureza para essas amostras é um pouco menor, aumentando a partir de 35 nm de profundidade. Isto pode ser devido a erros nas medidas causados por irregularidades na superfície das amostras. Para a amostra nitretada a 600°C, o valor da dureza em 60 nm é de aproximadamente 8,4 GPa. Devido à elevada rugosidade desta amostra, ela foi submetida a polimento mecânico em suspensão de diamante com granulometria variando de 6 μm a $\frac{1}{4}$ μm durante 5 minutos para remoção da camada rugosa, antes da hidrogenação catódica. O valor da dureza superficial tem contribuição do efeito de polimento, que pode endurecer o material nas camadas onde tensões superficiais foram geradas por este processo. A amostra nitretada a 500°C também apresentou uma superfície rugosa, sendo necessário o mesmo polimento para remoção da camada rugosa. O aumento na dureza das amostras nitretadas é causado, principalmente, pela formação de nitretos (de cromo e/ou ferro). Outro mecanismo de endurecimento está relacionado com a quantidade de N em solução sólida localizado nos interstícios da rede cristalina, o que dá origem à fase γ_{exp} [6, 50]. Com o aumento da temperatura de nitretação, aumenta a difusão de N no material. Então, para maiores temperaturas, espera-se que aumente o valor da dureza em relação à temperatura de nitretação utilizada. Resultados obtidos por Kumar *et al.* [6] mostram que a dureza de aços inoxidáveis nitretados à plasma podem alcançar o valor de aproximadamente 8,0 GPa, com temperatura de nitretação de 400°C. Em trabalho realizado por Wang [50], o efeito da temperatura de nitretação apresenta variação nos valores de dureza de 8,63 GPa (a 400°C) até 14,71 GPa (a 490°C), para aços AISI 304. Isso não é observado para a amostra nitretada a 600°C devido à maior quantidade de CrN formados nesta temperatura. Neste caso, o material perde parte do N para sua formação, contribuindo para uma menor espessura da região composta por γ_{exp} (zona de difusão),

como pode ser visto nos difratogramas apresentados na figura 5.5. O endurecimento seria resultado principalmente da presença dos nitretos, o que pode explicar o menor valor de dureza quando comparado com as menores temperaturas.

Para as maiores cargas, os valores de dureza obtidos foram 16,8 GPa (450°C), 11,4 GPa (400°C), 5,7 GPa (600°C) e 2,9 GPa (500°C). Apesar do maior valor de dureza da amostra nitretada a 500°C comparada com a amostra nitretada a 600°C, é observado que, a partir de aproximadamente 150 nm de profundidade, esse valor cai com o aumento da carga aplicada. Isto pode indicar que para temperatura de 500°C a nitretação não foi completamente efetiva, pois a camada com alta dureza é bastante fina comparada com as demais temperaturas. Este resultado está de acordo com os difratogramas da figura 5.19 que mostram os picos de austenita γ , que não são observados nas demais amostras nitretadas, indicando que a espessura da camada nitretada é mais fina. Em aços AISI 304 nitretados, Liang *et al.*[52] observaram que a espessura da camada nitretada pode variar de 3 μm até 35 μm para temperaturas de nitretação de 400°C e 500°C, respectivamente. Os resultados mostram que o maior valor de dureza obtido é para a nitretação a 450°C, por causa das fases formadas nesta temperatura. Para esta amostra, o endurecimento é consequência da formação das fases Fe_3N , γ_{exp} e CrN , de acordo com as figuras 5.5 e 5.6. A profundidade máxima alcançada pelo penetrador é de aproximadamente 980 nm, indicando que a camada nitretada nesta temperatura é maior que a espessura da camada nitretada para as demais temperaturas. Dos resultados é possível observar que a espessura da camada nitretada, tanto da zona de difusão quanto da camada de compostos, é fortemente dependente da temperatura de nitretação. Para temperaturas acima de 450°C, os valores de dureza diminuem devido à perda de N para formação dos nitretos de cromo, o que contribui para uma menor espessura da zona de difusão.

Após hidrogenação de 4 horas, os valores da dureza em função da profundidade de contato para as mesmas amostras, são mostrados na figura 5.24.

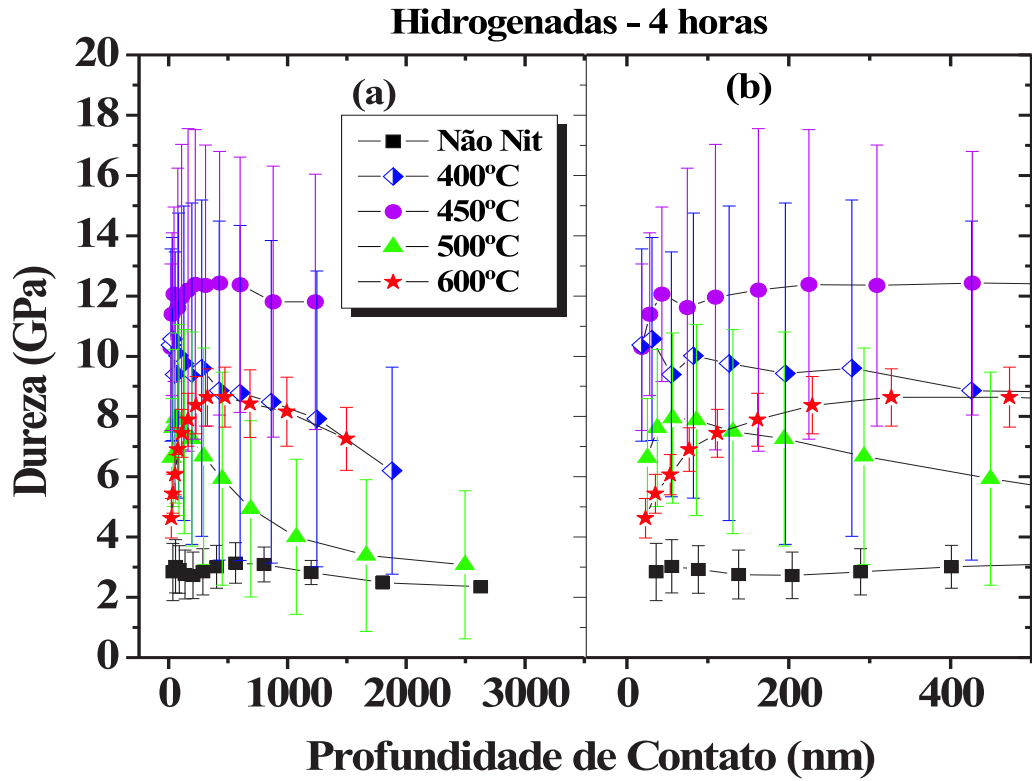


Figura 5.24: Dureza em função da profundidade de contato para as amostras nitretadas, hidrogenadas por 4 horas, (a) para profundidades de até 2500 nm e (b) com detalhes para profundidades de até 500 nm.

Após a hidrogenação, a amostra não-nitretada não apresentou uma diferença significativa nos valores, mostrando apenas um pequeno aumento de 2,8 GPa para 3,0 GPa que está relacionado com a formação da fase martensítica α' , provocada pelo processo de hidrogenação, o que leva a um aumento localizado da dureza superficial dependendo da quantidade formada[2]. As amostras nitretadas mostraram uma diminuição nos valores de dureza de aproximadamente 40% após a hidrogenação. Os valores obtidos em 60 nm de profundidade para as temperaturas de 400°C, 450°C e 500°C foram de aproximadamente 9,4 GPa, 12,1 GPa e 7,9 GPa, respectivamente. Porém, esses valores são, em média, 4 vezes maiores que o valor da dureza do aço não-nitretado, antes do processo de hidrogenação. A menor redução da dureza após a hidrogenação foi observada para a temperatura de nitretação de 450°C. Isto é devido

à quantidade de Fe_3N , CrN e γ_{exp} formadas nesta temperatura, segundo as figuras 5.21 e 5.22. A camada nitretada nesta temperatura é maior comparada com as demais temperaturas de nitretação, favorecendo o aprisionamento do H. Para temperatura de nitretação de 600°C , os valores de dureza obtidos foram de, aproximadamente, 6,0 GPa em torno de 60 nm de profundidade e 8,6 GPa, até profundidades de 500 nm. A redução superficial no valor da dureza é causada pela incidência do penetrador em regiões de formação de bolhas após o processo de hidrogenação, como pode ser observado na figura 5.36. A tabela 5.4 mostra os valores de dureza obtidos antes e após a hidrogenação catódica.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Não Nit.	400	450	500	600
Dureza (GPa) Antes da Hidrogenação	$2,7 \pm 0,3$	$14,9 \pm 1,7$	$14,0 \pm 2,1$	$13,8 \pm 2,3$	$8,4 \pm 0,6$
Dureza (GPa) Após a Hidrogenação	$3,0 \pm 0,6$	$9,4 \pm 4,7$	$12,1 \pm 4,2$	$7,9 \pm 2,9$	$6,0 \pm 0,9$

Tabela 5.4: *Valores de dureza (GPa) obtidos para profundidade de 60 nm para as amostras nitretadas antes e após a hidrogenação catódica.*

Os resultados mostram que a espessura da camada nitretada possui grande importância na dureza de amostras submetidas à hidrogenação catódica. A espessura dessas camadas depende principalmente da temperatura utilizada durante o processo de nitretação. O melhor resultado foi obtido para temperatura de 450°C , onde ocorreu a menor diminuição nos valores de dureza após a hidrogenação.

A figura 5.25 mostra os valores do módulo de elasticidade em função da profundidade de contato para as mesmas amostras.

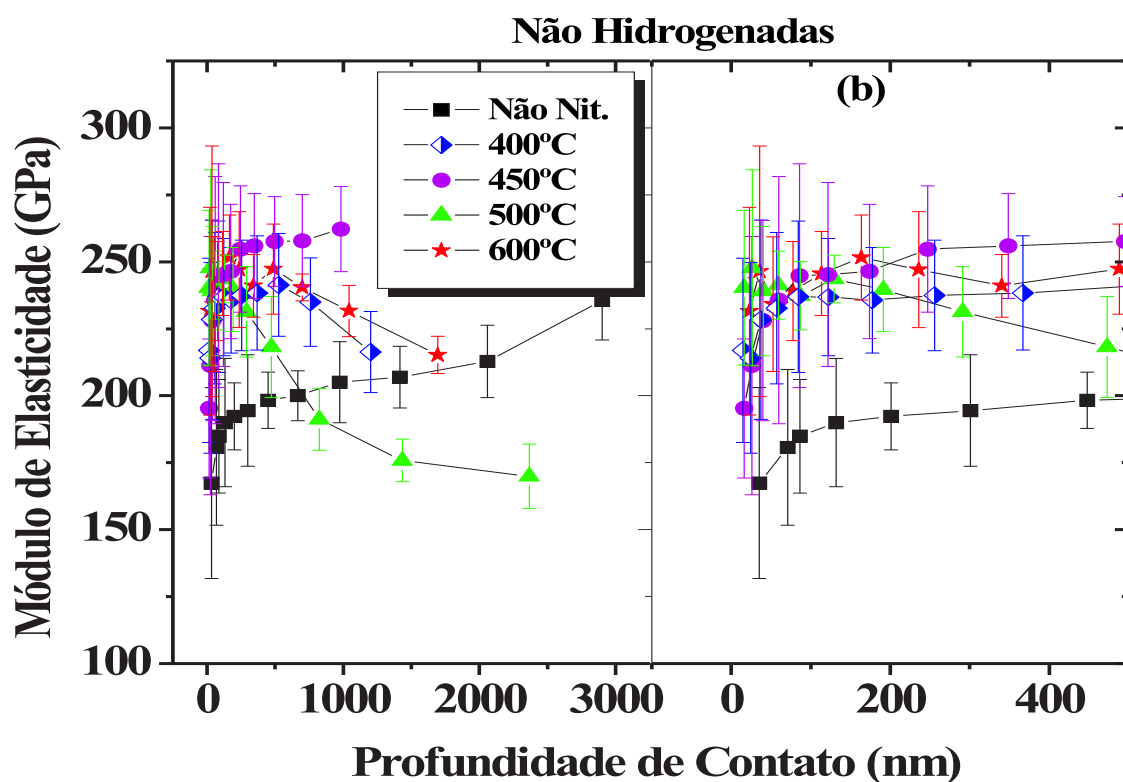


Figura 5.25: *Módulo de elasticidade em função da profundidade de contato para amostras nitretadas com temperaturas de 400°C, 450°C, 500°C e 600°C, não hidrogenadas, (a) para profundidade máxima e (b) para profundidade de 500 nm.*

Da figura 5.25 é observado um aumento nos valores do módulo de elasticidade de 180,7 GPa (aço não-nitretado) para aproximadamente 235,0 GPa após a nitretação para todas as temperaturas. O aumento no módulo de elasticidade significa um aumento na rigidez do material, ou seja, maior recuperação elástica. Os valores do módulo de elasticidade das amostras após a hidrogenação, são mostrados na figura 5.26.

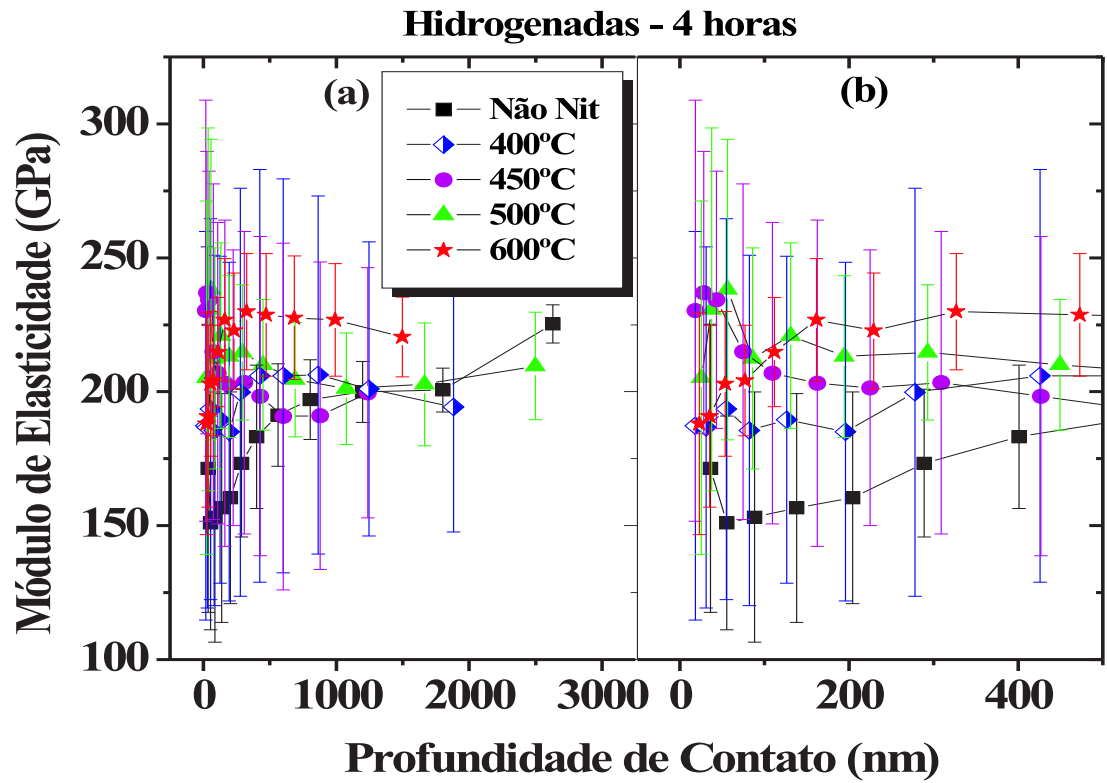


Figura 5.26: *Módulo de elasticidade em função da profundidade de contato para amostras nitretadas com temperaturas de 400°C, 450°C, 500°C e 600°C, hidrogenadas por 4 horas, (a) para profundidade máxima e (b) para profundidade de 500 nm.*

Para a amostra não-nitretada nenhuma mudança significativa nos valores do módulo de elasticidade é observada após a hidrogenação. A nitretação seguida de hidrogenação não produz variação significativa no módulo de elasticidade do material.

As figuras 5.27, 5.28, 5.29, 5.30 e 5.31, mostram a superfície hydrogenada da amostra não-nitretada e das amostras nitretadas nas temperaturas de 400°C, 450°C, 500°C e 600°C, respectivamente.

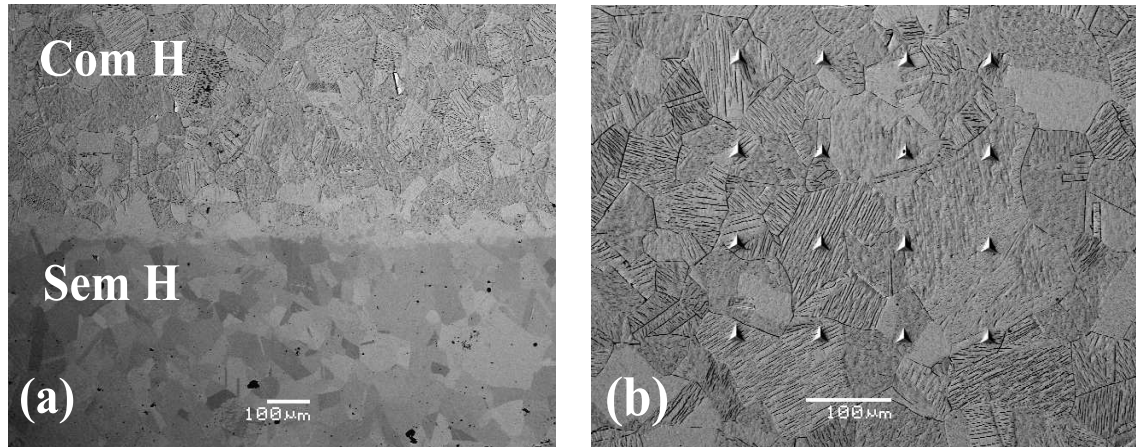


Figura 5.27: *Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra não-nitretada mostrando (a) região de interface antes e após hidrogenação, (b) matriz de indentações na superfície hydrogenada.*

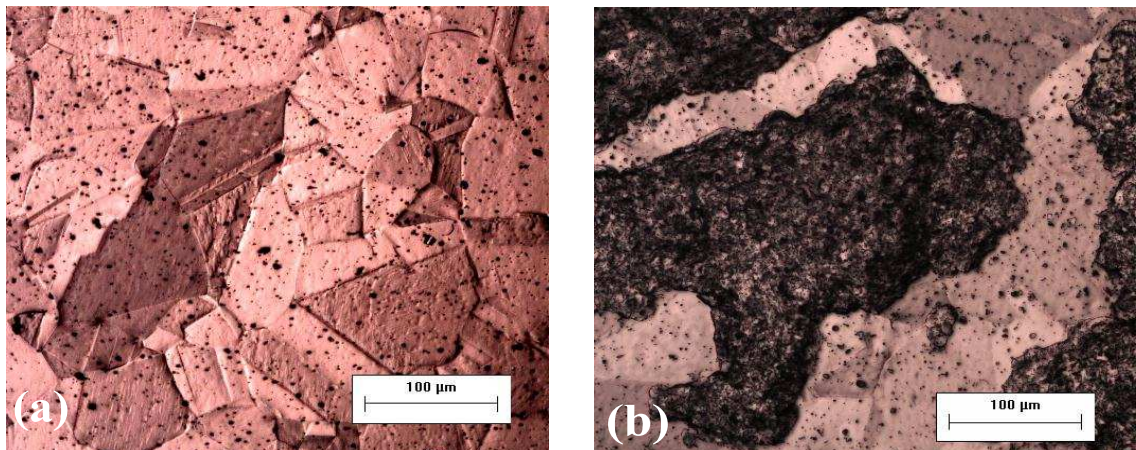


Figura 5.28: *Imagens de microscopia ótica da amostra nitretada à 400°C mostrando (a) superfície antes da hidrogenação, (b) superfície após a hidrogenação.*

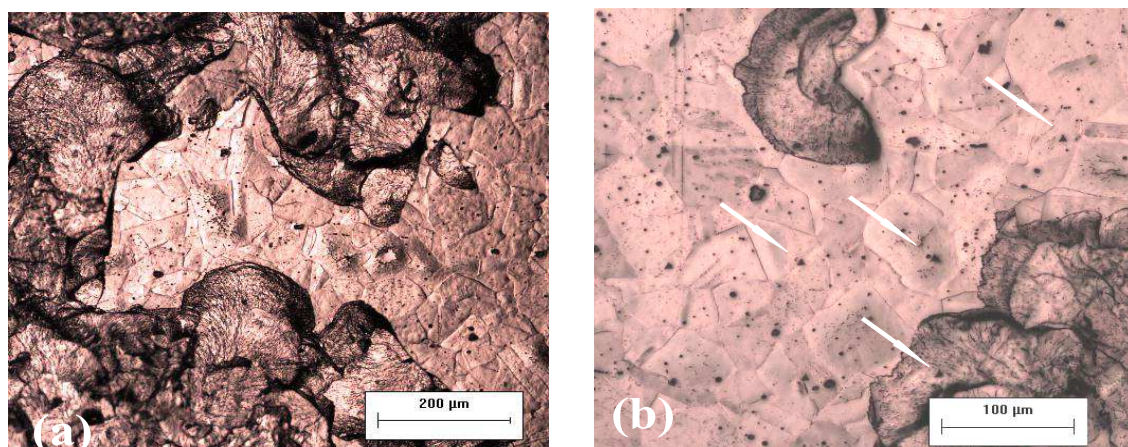


Figura 5.29: *Imagens de microscopia ótica da amostra nitretada à 450°C mostrando (a) superfície após a hidrogenação, (b) matriz de indentações sobre a superfície hidrogenada.*

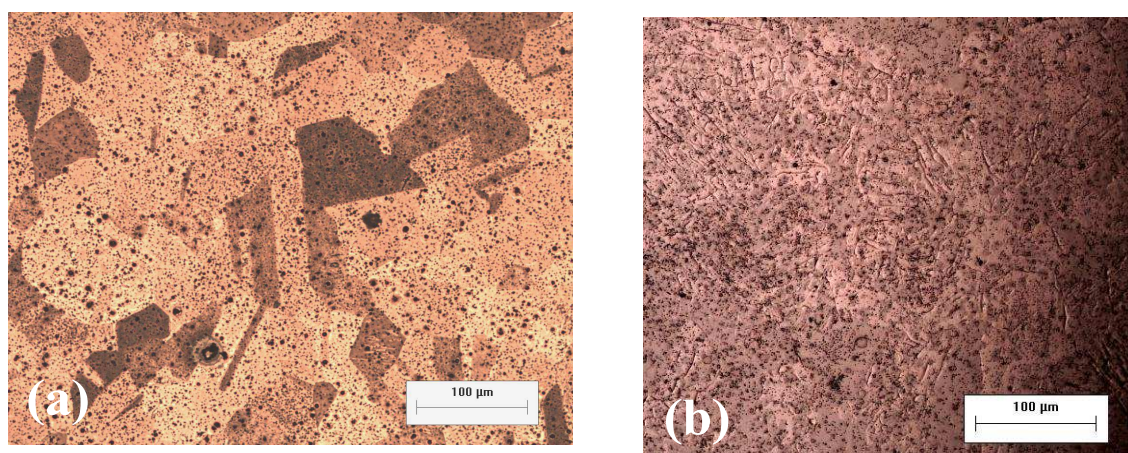


Figura 5.30: *Imagens de microscopia ótica da amostra nitretada à 500°C mostrando (a) superfície antes da hidrogenação, (b) superfície após a hidrogenação.*

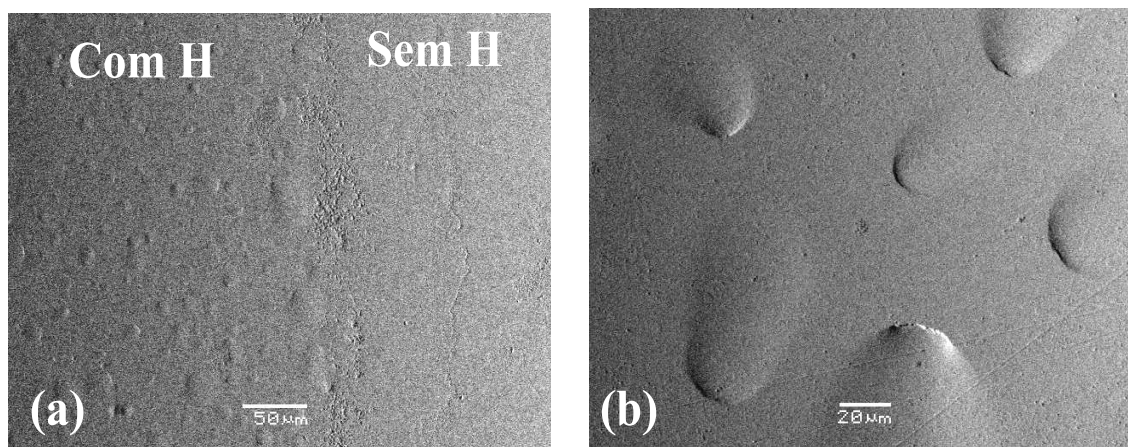


Figura 5.31: *Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra nitretada a 600°C mostrando (a) região de interface antes e após hidrogenação e (b) região hidrogenada.*

A figura 5.27 mostra a superfície do aço não-nitretado após a hidrogenação. Nesta amostra são observadas diversas trincas superficiais formadas durante o processo de desgaseificação, devido a saída do hidrogênio. A nucleação ocorre nos contornos de grão e principalmente no interior dos grãos, segundo a orientação cristalina do mesmo. As amostras nitretadas a 400°C e 450°C, são mostradas nas figuras 5.28 e 5.29. Para essas amostras é observado um comportamento diferente das demais, após a hidrogenação. Nessas temperaturas de nitretação ocorre o crescimento de uma “camada” de alta aderência em algumas regiões da superfície das amostras. A formação dessa “camada” obedece à orientação cristalina dos grãos. Não são observadas trincas em nenhuma região da superfície dessas amostras. A amostra nitretada a 500°C apresenta algumas trincas de pequeno tamanho, diferentes das trincas nucleadas no material não-nitretado. A nucleação de trincas para a temperatura de 500°C, pode ser devido a pequena espessura da camada nitretada (ver figura 5.30), onde não ocorre o aprisionamento do H. Para esta amostra não é formada “camada” em nenhuma região da superfície, como ocorre para as amostras nitretadas a 400°C e 450°C. Para temperatura de nitretação de 600°C, a superfície apresenta a formação de bolhas de H após a hidrogenação, conforme a figura 5.31. Isto indica que o H aprisionado pela presença da camada nitretada gera altas tensões superficiais, promovendo o crescimento das bolhas. Segundo Dauskardt[75], microporos são produzidos nestes materiais através de sua exposição em atmosferas de

hidrogênio gasoso à altas temperaturas e pressão, onde os átomos de carbono reagem com o hidrogênio nucleando bolhas de metano ao longo dos contornos de grão. A formação e crescimento de bolhas também ocorre através de ataque químico por hidrogênio em aços temperados[76].

Dos resultados é possível observar que para diferentes temperaturas de nitretação são obtidas diferentes morfologias da superfície após a hidrogenação catódica.

5.2.3 Comportamento da Dureza em Função da Região Indentada

Nesta seção será feita uma análise dos diferentes comportamentos nas medidas de dureza obtidos em função da região indentada. Considera-se, ainda as imagens das regiões de cada amostra obtidas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica.

As figuras 5.32, 5.33, 5.34, 5.35 e 5.36 mostram os comportamentos da dureza em função da região indentada para as amostras não-nitretada e nitretadas nas temperaturas de 400°C, 450°C, 500°C e 600°C, respectivamente, após hidrogenação de 4 horas e desgaseificação de 4 dias.

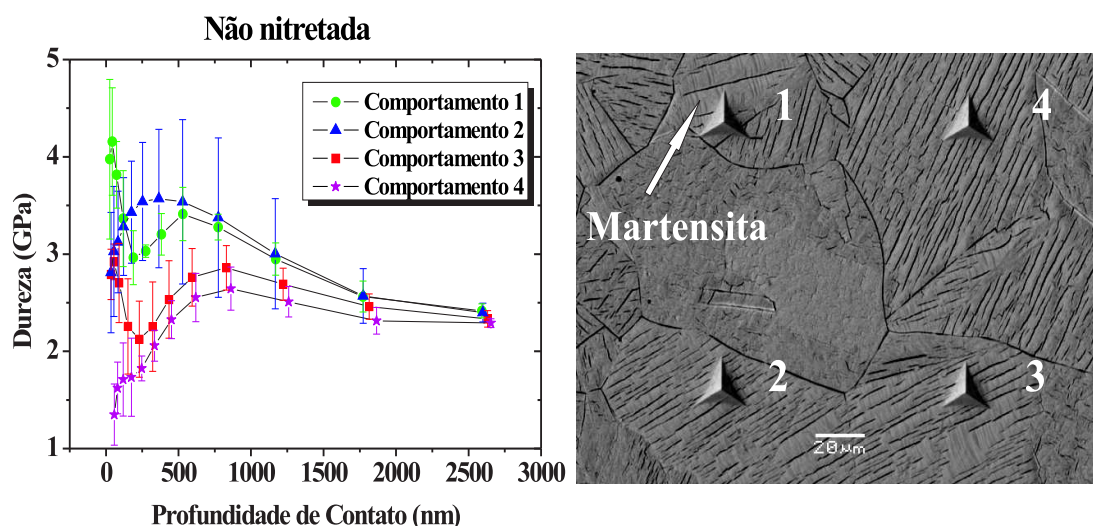


Figura 5.32: (a) Dureza em função da região indentada para amostra não-nitretada, (b) indentações na superfície da região hidrogenada.

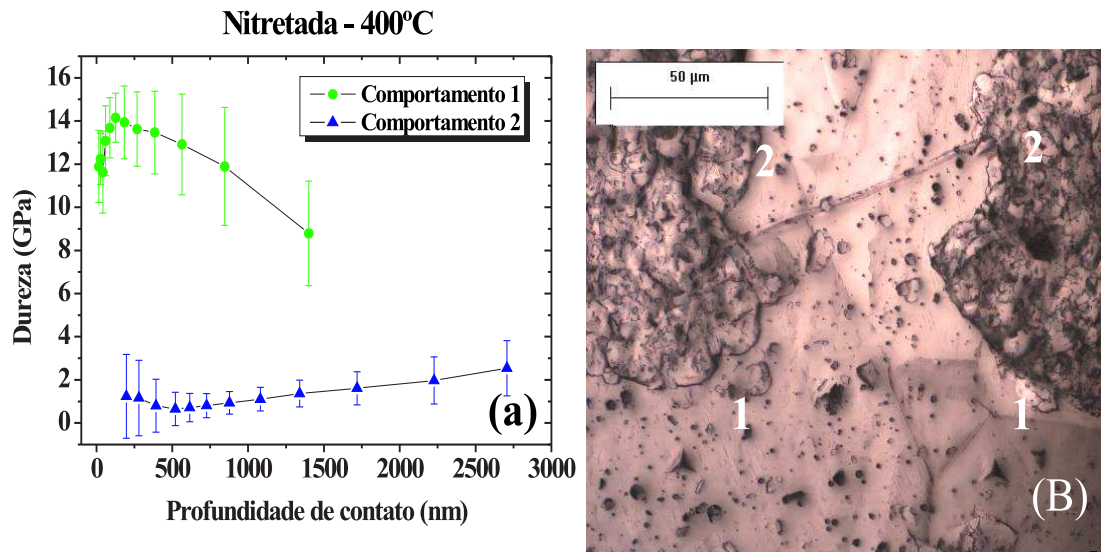


Figura 5.33: (a) Dureza em função da região indentada para amostra nitretada à 400°C, (b) indentações na superfície da região hidrogenada.

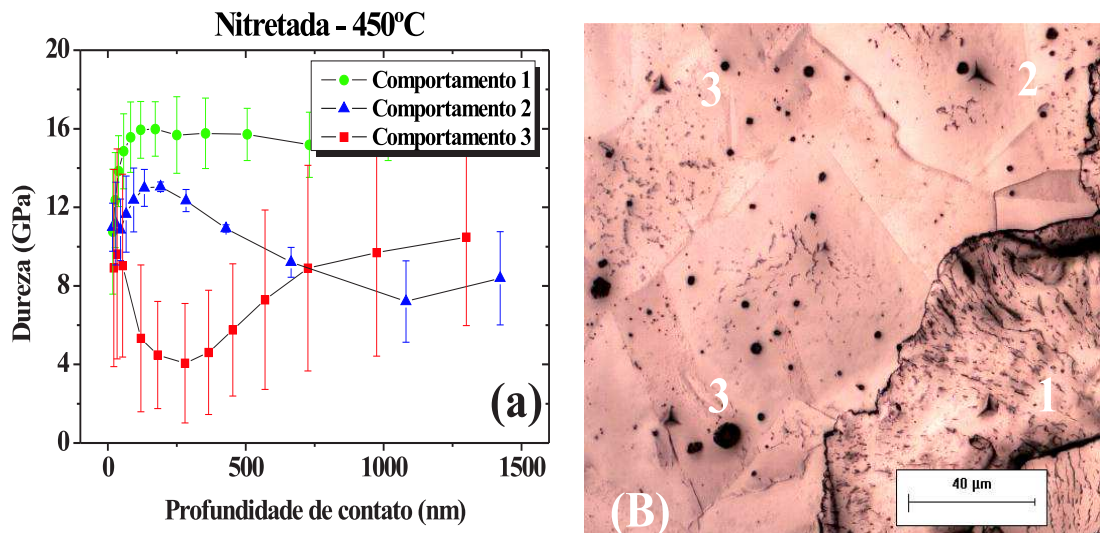


Figura 5.34: (a) Dureza em função da região indentada para amostra nitretada à 450°C, (b) indentações na superfície da região hidrogenada.

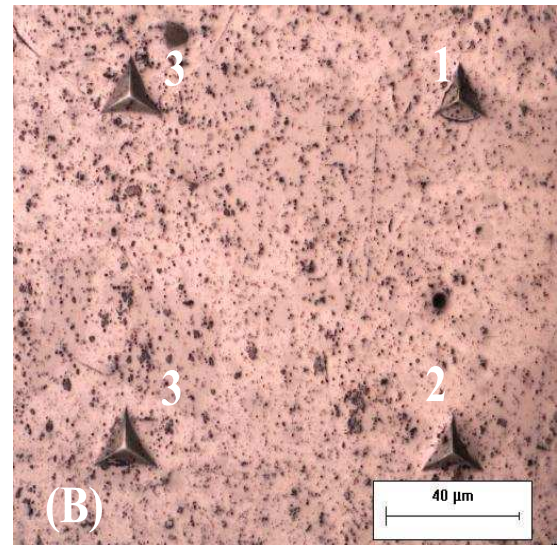
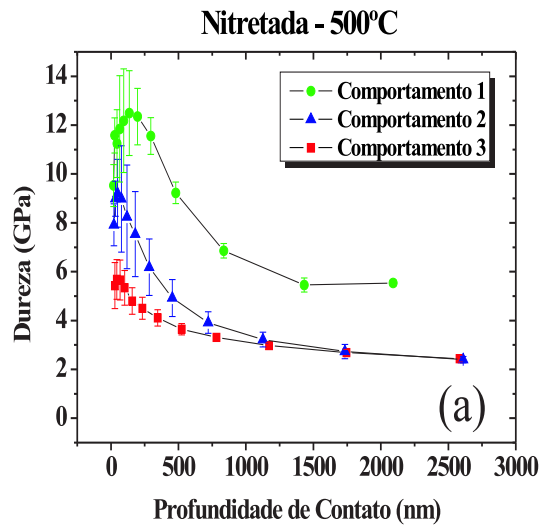


Figura 5.35: (a) Dureza em função da região indentada para amostra nitretada à 500°C, (b) indentações na superfície da região hidrogenada.

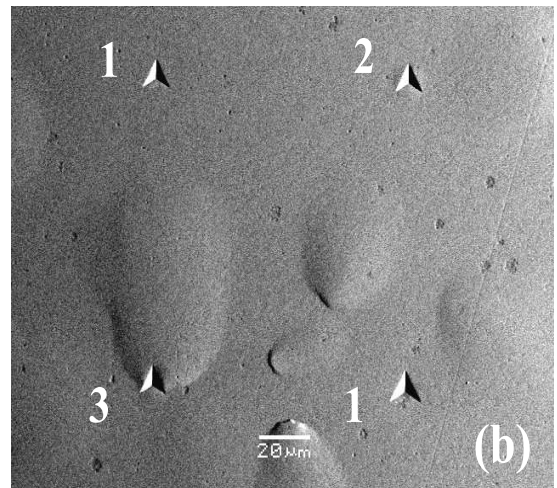
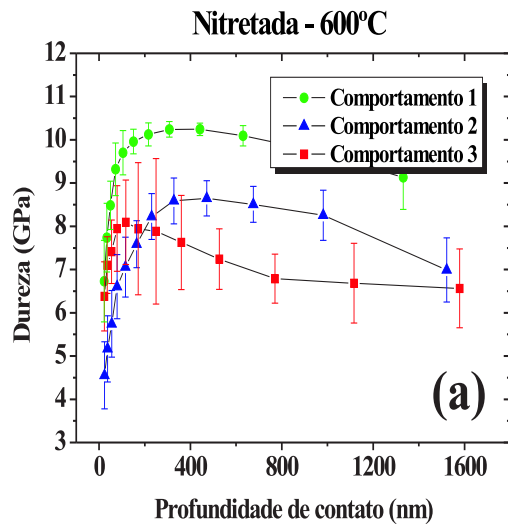


Figura 5.36: (a) Dureza em função da região indentada para amostra nitretada à 600°C, (b) indentações na superfície da região hidrogenada.

A amostra não-nitretada apresenta 4 comportamentos diferentes para a dureza em função da região indentada (figura 5.32). Os comportamentos 1 e 3 são similares, diferindo apenas nos valores de 4,15 GPa (comportamento 1) e 2,9 GPa (comportamento 2) na região superficial. Isto ocorre pois as regiões indentadas são referentes a grãos de mesma orientação cristalográfica, com nucleação de trincas semelhante. Para o comportamento 4 é observado o menor valor de dureza, em torno de 1,35 GPa, causado pela maior nucleação de trincas nessa região. Para o comportamento 1, é observado um valor de dureza mais alto comparado com o valor obtido antes da hidrogenação, apesar de algumas trincas nucleadas nessa região. Isto ocorre porque a indentação foi feita exatamente sobre uma região com formação da fase martensítica α' (indicada pelas linhas transversais às trincas), que possui dureza mais elevada que o substrato. Para 400°C, são observados dois comportamentos muito diferentes, onde a dureza mais elevada está relacionada com as regiões mais escuras (figura 5.33). Essas regiões apresentam a formação de uma “camada” de alta aderência na superfície do material.

O mesmo comportamento é observado para a amostra de 450°C, porém a superfície é praticamente coberta por essa “camada” (figura 5.34). Neste caso, a diferença nos valores da dureza pode ser devida à espessura e rugosidade da “camada” formada na superfície do material. Para 500°C, o comportamento da dureza é similar, sendo observada diferença somente nos valores da dureza, que varia de 5,68 GPa até 11,8 GPa, segundo a figura 5.35. Um resultado bastante interessante foi encontrado para a amostra de 600°C, onde após a hidrogenação catódica houve a formação de bolhas na superfície (figura 5.36). Para o comportamento 3, onde a indentação foi feita sobre uma bolha, cujo diâmetro é de aproximadamente 30 μm , o valor de dureza decaiu de 8,1 GPa para 6,7 GPa. O aparecimento das bolhas é devido ao aprisionamento do H na superfície do material, devido a alta quantidade de nitreto de cromo nessa região. Segundo Ju *et al.*[77], a formação de bolhas a partir do carregamento catódico em aços inoxidáveis austeníticos ocorrem preferencialmente em contornos de grão. Altas densidades locais de discordâncias são observadas em torno de microbolhas, indicando que a deformação plástica localizada acompanha a nucleação e o crescimento das microbolhas.

A temperatura de nitretação é um fator importante quanto às modificações microestruturais da superfície das amostras após hidrogenação catódica. As diversas fases formadas para cada temperatura contribuem nos diferentes comportamentos de superfície e da dureza em função da morfologia dessas superfícies.

Capítulo 6

Conclusão

De acordo com os resultados apresentados, as conclusões deste trabalho, podem ser sumarizadas em:

- O processo de implantação iônica para concentrações acima de 3%, mostraram ser eficientes para minimizar os efeitos de fragilização pelo H. O melhor resultado foi obtido para concentração de 27% atm.N, que apresentou o maior valor de dureza média após a hidrogenação catódica e menor nucleação de trincas na superfície do material.
- O processo de nitretação à plasma para as diferentes temperaturas também mostrou ser eficiente para reduzir os efeitos de fragilização causados pelo H. O melhor resultado foi obtido para temperatura de 450°C que apresentou a menor redução nos valores de dureza média após a hidrogenação. Para esta temperatura não ocorreu a formação de trincas na superfície do material, devido ao aprisionamento de H.
- Entre as técnicas de nitretação à plasma e implantação iônica, a nitretação à plasma é mais indicada para prevenir os efeitos do H. Isto porque para nitretação com temperatura de 450°C ocorre a menor redução no valor da dureza média e não ocorre nucleação de trincas na superfície do material. A técnica de nitretação à plasma apresenta algumas vantagens comparada com a implantação iônica: menor custo do equipamento para nitretação e menor tempo de processo.
- Os valores de dureza são dependentes da região indentada para materiais que

possuem superfície com diferentes morfologias. Esses valores devem ser medidos localmente, o que mostra a importância do uso da técnica de indentação instrumentada para esses materiais.

Sugestões para Trabalhos Futuros

- Utilizar um corte transversal nas amostras para verificar a espessura da camada nitretada para as temperaturas utilizadas, com o objetivo de analisar sua influência nas propriedades mecânicas.
- Utilizar maiores energias no processo de implantação iônica para concentrações acima de 27% para aumentar a espessura da camada implantada.
- Analisar o crescimento e a estrutura da “camada” formada para temperatura de 450°C após hidrogenação catódica.
- Medir a quantidade de H contido no material durante o carregamento catódico e após o processo de degaseificação.
- Utilizar os mesmos processos e técnicas para analisar as propriedades mecânicas de outros aços austeníticos, principalmente com cordão de solda.

Trabalhos Apresentados em Congressos e Publicados em Periódicos

- Propriedades Mecânicas de Aços Inoxidáveis Austeníticos Implantados com N e Submetidos à Hidrogenação Catódica (XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Santos-2005)
- Mechanical Properties of Plasma Nitrided Austenitic Stainless Steel and Submitted to Cathodic Hydrogenation (IV SBPMat, Recife-2005.)
- Effect of Hydrogen on Mechanical Properties of Nitrided Austenitic Steels (Engineering Conference International, Crete-2005).
- Effect of Hydrogen on Mechanical Properties of Nitrided Austenitic Steels (Philosophical Magazine A, Received 31 October, in final form 13 December 2005.)

Bibliografia

- [1] A. L. C. Silva, P. R. Mei, *Aços e Ligas Especiais* (São Paulo, Sumaré, 2^a ed., 1988.)
- [2] T. B. Cunha *O Efeito do H nas Propriedades Mecânicas de Juntas Soldadas de Aços Inoxidáveis Austeníticos e Superausteníticos*, (Curitiba, Dissertação de Mestrado, UFPR, 2003)
- [3] N. K. Kuromoto *Contribuição ao Estudo dos Efeitos do H na Vida em Fadiga de Juntas Soldadas de Aço Inoxidável Austenítico tipo ABNT 304L/308L*, (Rio de Janeiro, Tese de Doutorado, UFRJ, 1991)
- [4] C. E. Foerster, *Ferro e Aço Implantados com Nitrogênio e Irradiados com Gases Nobres: Estudo sobre Dissolução e Comportamento Térmico dos Nitretos e Cabonitretos*, (Tese de Doutorado, UFRGS, 1994)
- [5] G. B. Souza, *Estudo de Propriedades Mecânicas e Tribológicas de Titânio Nitretado por Plasma* (Dissertação de Mestrado, UFPR, 2001)
- [6] S. Kumar, M. J. Baldwin, M. P. Fewell, S. C. Haydon, K. T. Short, J. Tendys, G. A. Collins, *The Effect of Hydrogen on the Growth of the Nitrided Layer in r.f.-plasma-nitrided Austenitic Stainless Steel AISI 316*, (Surface & Coatings Technology, vol.123, p.29-35, 2000.)
- [7] W. C. Oliver, G. M. Pharr, *An improve technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, (Journal of Materials Research, vol.7, p.1564-1583, 1992)
- [8] Fried. Krupp, *Herstellung von Gegenständen, die hohe Widerstandskraft gegen korrosio erfordern* (patente depositada DRP304126, 1912.)

- [9] A. F. Padilha, L. C. Guedes, *Aços Inoxidáveis Austeníticos - Microestrutura e Propriedades* (São Paulo, Hemus, 1ª ed., 1994.)
- [10] Fried Krupp, (patente depositada DRP561160, 1928.)
- [11] Fried Krupp, (patente depositada DRP614646, 1929.)
- [12] Fried Krupp, (patente depositada DRP643444, 1930.)
- [13] L. E. Oiye, *Microdureza de Fase Sigma em Aço Inoxidável Duplex SAF 2205*, (Departamento de Engenharia Mecânica-FEI, 2003)
- [14] L. H. Van Vlack, *Princípio de Ciência e Tecnologia dos Materiais*, (Rio de Janeiro, Ed. Campos, 1970)
- [15] C. B. Post, W. S. Eberly, *Stability of Austenite in Stainless Steels* (Trans. of the A.S.M., v.39, p.868-890, 1947)
- [16] N. K. Kuromoto, D. L. Fiusa, M. P. Cantão, C. M. Lepienski, *Nanoscratching Characterization of Austenitic Stainless Steel Modified by Cathodic Hydrogenation*, (Materials Science & Engineering A, v.A269, p.83-89, 1999)
- [17] P. L. Mangonon Jr., G. Thomas, *The Martensite Phases in 304 Stainless Steel*, (Met. Trans., v.1, p.1577-1586, 1970)
- [18] P. J. Ferreira, I. M. Robertson, H. K. Birnbaum *Hydrogen Effects on the Interaction Between Dislocations*, (Acta Materialia, v.46, p.1749-1757, 1998)
- [19] M. A. Meyers, K. K. Chawla, *Princípios de Metalurgia Mecânica* (São Paulo, Edgard Blücher, 1ª ed., 1982.)
- [20] D. Hull, *Introduction to Dislocations* (Liverpool, Pergamon Press, 2ª ed., 1975)
- [21] W. O. Binder, *The Martensitic Transformation in Single Crystals of Fe-Cr-Ni Alloys* (Metal Progress, v.58, p.201, 1950)
- [22] B. Cina, *A Transition (hcp) Phase in the Gamma-Alpha Transformation in Certain Fe-base Alloys*, (Acta Met., v.6, p.748-762, 1958)
- [23] J. Dash, H. M. Otte, *The Martensitic Transformation in Stainless Steel*, (Acta Met., v.11, p.1169-1178, 1963)

- [24] J. F. Breedis, W. D. Robertson, *The Martensitic Transformation in Single Crystals of Fe-Cr-Ni Alloys*, (Acta Met., v.10, p.1077-1088, 1962)
- [25] P. E. V. Miranda, *Fenomenologia da Fratura Retardada e das Transformações de Fases na Austenita Hidrogenada*, (Rio de Janeiro, Anais do VI CBECIMAT, p.62-67, 1984)
- [26] Q. Yang, J. L. Luo, *Martensite Transformatin and Surface Cracking of Hydrogen Charged and Outgassed type 304 Stainless Steel*, (Materials Science & Engineering A, v.A288, p.75-83, 2000)
- [27] N. Narita, C. J. Altstetter, H. K. Birnbaum, *Hydrogen Related Phase Transformations in Austenitic Stainless Steels*, (Met. Trans. A, vol.13, p.1355-1365, 1982)
- [28] P. E. V. Miranda, A. Saavedra, R. Pascual, *Metallographic Characterization of Hydrogen-induced Surface Phenomena in an Austenitic Stainless Stell*, (Microstructural Science, v.13, p.349-359, 1984)
- [29] M. L. Holzworth, M. R. Louthan Jr., *Hydrogen-Induced Phase Transformation in Type 304L Stainless Steels*, (Corrosion - NACE, v.24, p.110-123, 1968)
- [30] A. Borruto, F. Palma, M. Iavarone *Hydrogen-steel Interaction: Relationship Between Variations of Mechanical Properties of AISI 304 steel and Hydrogen Content*, (Internation Journal of Hydrogen Energy, v.28, p.881-887, 2002)
- [31] E. Hermes, J. M. Olive, M. Puiggali *Hydrogen Embrittlement of 316L type Stainless Steel*, (Materials Science & Engineering, v.A272, p.279-283, 1999)
- [32] A. Iost, J. B. Vogt, *Hardness Variation in a Cathodic Hydrogen Charged Austenitic Stainless Steel*, (Scripta Materialia, v.37, p.1499-1504, 1997)
- [33] W. Godoy, N. K. Kuromoto, A. S. Guimarães, C. M. Lepienski, *Effect of Hydrogen Outgassing Time on the Hardness of Austenitic Stainless Stell Welds*, (Materials Science & Engineering A, v.354, p.251-256, 2003)
- [34] E. Gerritsen, *Surface Modification of Metals by Ion Implantation*, (1990)
- [35] C. Alves Jr. *Nitretação em Plasma Pulsado*, (São Carlos, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 1995)

- [36] C. A. Santos *Composição Superficial e Propriedades Mecânicas e Tribológicas de aços-carbono Implantados com Nitrogênio*, (Porto Alegre, Tese de Doutorado, UFRGS, 2003)
- [37] J. H. Lee, J. W. Park, J. S. Lee, C. W. Sohn, J. K. Kil *Studies of N-ion-implanted Stainless Steels Oriented for Industrial Applications*, (Surface & Coatings Technology, v.196, p.353-357, 2005)
- [38] G. S. Chang, J. H. Son, S. H. Kim, K. H. Chae, C. N. Whang, E. Menthe, K. T. Rie, Y. P. Lee *Electronic Structures and Nitride Formation on Ion-implanted AISI 304 Austenitic Stainless Steel*, (Surface & Coatings Technology, v.112, p.291-294, 1991)
- [39] N. Moncoffre, *Nitrogen Implantation Into Steels*, (Materials Science Engineering, v.90, p.99-, 1987)
- [40] H. Dimigen, K. Kobs, R. Leutenecker, H. Ryssel, P. Eichinger *Wear Resistance of Nitrogen-implanted Steels*, (Materials Science Engineering, v.69, p.181-, 1985)
- [41] J. Whitton, G. Ewan, M. Ferguson, T. Laursen, I. Mitchell, H. Plattner, M. Swanson, A. Drigo, G. Celotti, W. Grant *Chromium Nitrided and Martensite Formation in Nitrogen-implanted Single-crystal Stainless Steel*, (Materials Science Engineering, v.69, p.111-, 1985)
- [42] J. L. Vossen, W. Kern, *Thin Film Processes* (New York, Academic Press, 1978)
- [43] F. C. Nascimento *Nanoindentação em Superfícies de Ferro e Aço Endurecidas por Implantação de Nitrogênio e Pós-Bombardeadas com Argônio*, (Curitiba, Dissertação de Mestrado, UFPR, 1998)
- [44] J. R. Tesmer, M. Nastasi, *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, (Pittsburgh, Materials Research Society, 1995)
- [45] J. P. Biersack, J. F. Ziegler, *The Calculation of Ion Ranges in Solids with Analytic Solutions*, (Ion Implantation Techniques, p.157-176, Berlin, 1982)
- [46] www.srim.org
- [47] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark *The Stopping and Range of Ions in Solids*, (Pergamon Press, New York, 1985)

- [48] W. Brandt *Effective Stopping Power Charges Swift Ions in Condensed Matter*, (Phys. Rev. B, vol.25, p.5631-5637, 1982)
- [49] C. Alves Jr., *Nitreção a Plasma - Fundamentos e Aplicações*, (Rio Grande do Sul, Apostila de Mini-Curso, 1995)
- [50] W. Liang, *Surface Modification of AISI 304 Austenitic Stainless Steel by Plasma Nitriding*, (Applied Surface Science, vol.211, p.308-314, 2003.)
- [51] R. Wei, J. J. Vajo, J. N. Matossian, P. J. Wilbur, J. A. Davis, D. L. Williamson, G. A. Collins, *A Comparative Study of Beam Ion Implantation, Plasma Ion Implantation, and Nitriding of AISI 304 Stainless Steel*, (Surface & Coatings Technology, vol.83, p.235-242, 1996.)
- [52] W. Lian, S. Juncai, X. Xialoei, *Low Pressure Plasma Arc Source Ion Nitriding Compared with Glow-discharge Plasma Nitriding of Stainless Steel*, (Surface & Coatings Technology, vol.145, p.31-37, 2001.)
- [53] M. Samandi, B. A. Shedden, T. Bell, G. A. Collins, R. Hutchings, J. Tendys, *Significance of Nitrogen Mass Transfer Mechanism on the Nitriding Behavior of Austenitic Stainless Steels*, (J. Vac. Science Technology B, vol.12, n.02, 1994.)
- [54] B. Edenhofer, *Physical and Metallurgical Aspects of Ionnitriding* (Heat Treatment of Metals, v.1, part.1, p.23-8, 1974)
- [55] P. E. V. Miranda, F. D. Fassini, *New Methodology for the Determination of Hydrogen Permeation Parameters in Layered Materials*, (Journal of Materials Science, vol.28, p.5148-5154, 1993.)
- [56] T. Zakroczymski, J. Flis, N. Lukomski, J. Mankoski, *Entry, Transport and Absorption of Hydrogen in Low-temperature Plasma Nitrided Austenitic Stainless Steel*, (Acta Materialia, vol.49, p.1929-1938, 2001.)
- [57] V. G. Gavriljuk, A. V. Tarasenko, A. S. Tereshchenko, *Phase Transformation and Relaxation Phenomena Induced by Hydrogen in Austenitic Stainless Steels*, (Int. J. Hydrogen Energy, vol.22, p.269-277, 1997.)
- [58] Z. Wolarek T. Zakroczymski, *Hydrogen Transport in Plasma Nitrided Iron*, (Acta Materialia, vol.52, p.2637-2643, 2004.)

- [59] C. M. Lepienski, G. Pharr, F. Brotzen, *Curso de Propriedades Nanomecânicas*, (Curitiba, Apostila de Mini-Curso, 1998)
- [60] B. Bhushan, *Nanomechanical Properties of Solid Surfaces and Thin Films*, (Handbook of Micro/Nanotribology, CRC Press LLC, 1999)
- [61] A. C. Tavares, *Efeito do Envelhecimento Acelerado na Propriedades Mecânicas Superficiais do Polietileno*, (Curitiba, Dissertação de Mestrado, UFPR, 2003)
- [62] S. P. Baker, *Nanoindentation Techniques*, (Encyclopedia Materials: Science and Technology, Elsevier Science, 2001)
- [63] M. F. Doerner, W. D. Nix, *A Method for Interpreting the Data from Depth-Sensing Indentation Instruments*, (Journal of Materials Research, vol.1, p.601-609, 1986)
- [64] *Associação Brasileira de Normas Técnicas* (ABNT P-TB-58, Rio de Janeiro, ABNT, 1969)
- [65] R. Eisberg, R. Resnick, *Física Quântica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas* (Rio de Janeiro, Campos Ltda, 15^a ed., 1979.)
- [66] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido* (Rio de Janeiro, Guanabara Dois S.A., 5^a ed., 1978.)
- [67] W. D. Callister Jr, *Materials Science and Engineering: an Introduction* (New York, John Wiley & Sons, 2000.)
- [68] E. M. Slayter, H. S. Slayter, *Light and Electron Microscopy* (Cambridge University Press, 2^a ed., 1994.)
- [69] E. Johnson, T. Wohlenberg, W. Grant, P. Hansen, L. Chadderton, (Journal of Microscopy, vol.161, p.77-, 1979.)
- [70] Y. Arnaud, M. Brunel, A. Becdelièvre, M. Romand, P. Thevenard, M. Robelet, *Use of Grazing incidence X-ray diffraction for the study of nitrogen implanted stainless steels*, (Appl.Surf.Sci., vol.26, p.12-, 1986.)
- [71] S. Fayeulle, D. Treheux, C. Esnouf, *TEM Characterization of a Nitrogen Implanted Austenitic Stainless Steel*, (Appl.Surf.Sci., vol.25, p.288-, 1986.)

-
- [72] M. L. Holzworth, *Hydrogen Embrittlement of Type 304L Stainless Steel*, (Corrosion - NACE, v.25, p.107-115, 1969)
- [73] T. D. Shen, T. Y. Tsui, *On Elastic Modulus of Nanocrystalline Fe, Cu, Ni and Cu-Ni Alloys Prepared by Mechanical Milling Alloying*, (Journal Materials Society, vol.10, p.2892-2896, 1995.)
- [74] P. A. Dearnley, A. Namvar, G. G. A. Hibberd, T. Bell, *1st International Conference on Plasma Surface Engineering*, (Garmisch-Partenkirchen, p.219-226, 1989.)
- [75] R. H. Dauskardt, R. D. Pendse, R. O. Ritchie (Acta Metall., vol.35, p.2227-2242, 1987)
- [76] M. Hoeltzel, S. A. Danilkin, H. Ehrenberg, D. M. Toebebens, T. J. Udovic, H. Fuess, (Acta Metall., vol.31, p.1945-1950, 1983)
- [77] C. P. Ju, J. Don, J. M. Rigsbee, *A High Voltage Electron Microscopy Study of Hydrogen-Induced Damage in a Low Alloy, Medium Carbon Steel* (Materials Science Engineering, v.77, p.115-123, 1986)